



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

242.
170

24 170

PARALLELE

der

chemischen Theorie

und der

Volta'schen Contacttheorie

der

galvanischen Kette,

mit besonderer Rücksicht auf die neuesten Einwürfe

Faraday's, Leop. Gmelin's und Schönbein's
gegen letztere,

nebst allgemeinen Betrachtungen

über das Wesen einer physischen Kraft und ihrer Thätigkeit

von

C. H. PFAFF,

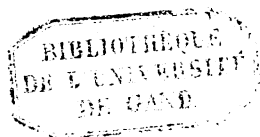
Koen. daen. Conferenzzathe, Professor der Medicin und Chemie an der Universitaet zu Kiel, Commandeur vom Dannebrog und Dannebrogsmann, Mitglieder der Koen. Gesellschaft der Wissenschaften und der med. Gesellschaft zu Kopenhagen, der Koen. Academie der Medicin zu Paris, Ehrenmitglieder der Kais. Gesellschaft der Aerzte zu Wien und der med. Facultaet zu Pesth, Correspondenten der Koen. Gesellschaften der Wissenschaften zu Berlin und München, und m. a. medicinischer, naturforschender und pharmaceutischer Gesellschaften Mitglieder.

Anhang. Beschreibung und Abbildung eines sehr compendiösen und zu theoretischen Versuchen sowohl, als heilkundiger Anwendung zweckmässig eingerichteten electro - magnetischen Inductions-Apparates, von dem Universitäts-Mechanicus A. W. Cramer. Mit einer Nachschrift von C. H. Pfaff.

Kiel.

Universitäts - Buchhandlung.

1845.



VORWORT.

Die gehaltreiche Abhandlung *Faraday's* „über die Quelle der Kraft in der *Volta'schen Säule*“ floss mir gleich bei ihrer ersten Erscheinung im Jahre 1841 im 52. Bande von *Pogg. Annal.* das grösste Interesse ein. Als bisheriger standhafter Vertheidiger der *Volta'schen* Contacttheorie der galvanischen Kette fand ich mich doppelt aufgefordert die Gründe *Faraday's*, die in seiner Abhandlung gegen diese Theorie aufgestellt werden, mit aller Strenge und, so weit es möglich war, mit aller Unpartheilichkeit zu prüfen. Es leuchtete mir bald ein, dass *Faraday* in seiner Polemik *Volta's* Ansichten nicht die volle Gerechtigkeit hatte widerfahren lassen, dass er gleichsam mit einer Art von Leidenschaftlichkeit die chemische Theorie verfocht und ihr den Triumph zu sichern strebte, und ich wurde dadurch misstrauisch, ob auch alle von *Faraday* neu mitgetheilten Versuche ihre volle Richtigkeit hätten. Eine Wiederholung derselben, so wie eine Controle durch Gegenversuche, schien mir daher für die Wissenschaft von

besonderem Interesse zu sein. Der Zustand meiner Augen erlaubte mir nicht diese Versuche unmittelbar anzustellen, besonders solche, bei denen es auf genaue Ablesung von Graden ankam. Zum Glück hatte ich einen Gehülfen, der sich in dieser Art von Versuchen innerhalb dreier Jahre unter meiner Aufsicht und Anleitung geübt und die nöthige Geschicklichkeit darin erworben hatte. Ich versah ihn mit allen nöthigen Instrumenten, machte ihn mit *Petrinas* Messapparat bekannt, und leitete ihn in Rücksicht auf die Hauptpunkte, auf die es bei Anstellung der nöthigen Versuche ankam. Nach Vollendung der experimentellen Arbeit entwarf ich mit ihm den Plan zur geordneten Exposition derselben und lieferte ihm die Einleitung dazu, in welcher die Hauptgesichtspunkte aufgestellt waren. Da gerade in demselben Jahre 1842, als diese Arbeit vollendet war, die Versammlung der skandinavischen Naturforscher zu Stockholm stattfand, so schien diese Gelegenheit sehr erwünscht, die bedeutenden Naturforscher des Nordens mit den Resultaten unserer Arbeit bekannt zu machen. Herr *Poulsen* war bescheiden genug dieselbe als die meine in jener Versammlung vortragen zu wollen; da er sich indessen dabei durch die Anstellung der Versuche, die ich ihm hatte überlassen müssen, ein besonderes Verdienst erworben hatte und die Beschreibung des näheren Details dieser Versuche aus seiner Feder geflossen war, so erlaubte ich ihm, zu seiner Aufmunterung und gleichsam zu seiner Einführung in die gelehrte Welt, die Abhandlung vollends in ihrem skandinavischen Gewande als die Seinige vorzutragen, jedoch unter Mittheilung

der Umstände, ihrer Entstehung und der wesentlichen Mitwirkung von meiner Seite. Es erregte daher einige Verwunderung bei mir, als ich in den „Förhandlinger ved de skandinaviske Naturforskernes tredie Møde i Stockholm, den 13.—19. July 1842“ den fraglichen Aufsatz mit Uebergang aller dieser Umstände und als eine ausschliessliche Arbeit des Herrn *Poulsen* abgedruckt fand. Gerade zu der Zeit, als ich mir das angeführte Werk verschaffte, war ich mit dem Gedanken einer etwas grösseren Arbeit beschäftigt, für welche die unter meiner Anleitung und Anweisung von Herrn *Poulsen* ausgeführten Versuche vorzüglich benutzt werden sollten. Es war nämlich in dieser Zeit eine neue Auflage von *Leopold Gmelin's* Handbuch der Chemie erschienen, in welcher die chemische Theorie der galvanischen Kette als eine ganz ausgemachte Wahrheit vorgetragen und die *Volta'sche* Contacttheorie als ganz unhaltbar und gleichsam als halber Unsinn abgefertigt worden war. Ausserdem war der ausgezeichnete Physiker und Chemiker, Professor *Schönbein* in Basel, im Jahre 1844 mit seinen „Beiträgen zur physicalischen Chemie“ hervorgetreten, in welchen er auf ähnliche Weise die Contacttheorie behandelt und der chemischen Theorie eine noch festere Grundlage zu geben versucht als es seinen Vorgängern gelungen war. Beide Männer stachelten mich dadurch gleichsam auf, noch einmal in die Schranken zu treten, und theils durch eine strenge Kritik ihrer Behauptungen, theils durch die neuen Waffen, welche die experimentelle Nachprüfung von *Faraday's* Arbeit mir in die Hand gegeben hatte, das ursprüngliche

Ansehn, in welchem *Volta's* Theorie gestanden, wieder herzustellen. Diese literarische Arbeit sollte für den deutschen Leser noch den Nebenvortheil gewähren, ihn mit dem Inhalt jener skandinavischen Abhandlung bekannt zu machen, die sonst ein verborgener Schatz für ihn geblieben wäre. Dieser letztere Zweck würde nun freilich auch sonst erreicht sein, da Herr *Poulsen* jene Arbeit nun auch als Inaugural-Dissertation in deutscher Sprache publicirt hat, nur mit der nicht unbedeutenden Abweichung vom skandinavischen Original, dass er auf der ersten Seite derselben wenigstens seine erlangte Befähigung zu seiner Arbeit der Gelegenheit, die ihm als dreijährigem Gehülfen bei mir zu Nutzen kam, zuschreibt, ohne jedoch auch hier meiner wesentlichen Theilnahme an seiner Arbeit zu erwähnen. Ich hielt diese kleine historische Notiz für nothwendig, damit nicht gar mich der Vorwurf eines Plagiats treffen möchte. Uebrigens weicht meine Arbeit von jener ersten, gleichsam nur ebauchirten Abhandlung, ihrem grossen Umfange und ihrer ganzen Behandlungsweise des Gegenstandes nach, so gänzlich ab, dass ich mich zur öffentlichen Bekanntmachung derselben auch dann noch entschlossen hätte, wenn jene deutsche Uebersetzung noch vor dem Anfange meiner Arbeit bekannt geworden wäre, da sie jedoch erst dann in meine Hände kam, als der Druck dieser Schrift seinem Ende ganz nahe war.

Ich habe nun noch am Ende dieses Vorworts den Leser auf den Anhang aufmerksam zu machen, welcher die Beschreibung und Abbildung eines compendiösen und sowohl zu theoretischen Versuchen als zu heilkundiger

Anwendung höchst zweckmässig eingerichteten electromagnetischen Inductionsapparats von unserm Universitätsmechanikus *Cramer*, mit einer Nachschrift von mir selbst, enthält. Der Apparat, von der geschickten Hand des Herrn *Cramer* vortrefflich ausgeführt, war mir um so erwünschter, da er mir die Gelegenheit verschaffte, viele Versuche anzustellen, welche dazu dienen konnten, in das Verhältniss der Electricität zum Magnetismus, in dem Geiste, in welchem die treffliche Arbeit *Dove's* „Untersuchungen im Gebiete der Inductionselectricität“ abgefasst ist, tiefer einzudringen. Die Erzählung meiner Versuche, so wie die einzelnen Bemerkungen, mit denen ich sie begleitet habe, werden vielleicht noch Etwas zum Werthe meiner literarischen Arbeit, wie gering er auch an sich sein mag, beitragen, und dieselbe sich vielleicht dadurch das Verdienst erwerben, in die Hände mehrerer Aerzte ein in manchen Fällen kräftiges Werkzeug der Heilung zu bringen.

Kiel, den 19. September 1845.

C. H. Pfaff.



§ 1.

Letzter polemischer Aufsatz *Faraday's* gegen die *Volta'sche* Contacttheorie. Grundzüge seiner chemischen Theorie.

Faraday hat durch seine sechzehnte Fortsetzung der Experimentaluntersuchungen über die Electricität, unter dem Titel: über die electrische Kraft in der *Volta'schen* Säule *), den entscheidenden Beweis zu liefern gesucht, dass nur die chemische Thätigkeit, die in der Kette stattfindet, die Quelle der electrischen Kraft oder des electrischen Stromes, wie man sich auszudrücken pflegt, sei, und dass die electromotorische Kraft der starren Erreger im *Volta'schen* Sinne keinen Antheil daran habe, ja dass diese Kraft eine grundlose Hypothese sei. Er hat diesen Beweis auf eine doppelte Weise zu führen gesucht, einmal auf eine directe Weise durch eine zahllose Reihe von Versuchen, die alle in dem einen Resultate sich vereinigten, dass ohne chemische Thätigkeit keine wirksame Kette existire, dann aber auch auf eine indirecte Weise, indem er das dem Begriffe einer physischen Kraft ganz und gar widersprechende und damit ganz unvereinbare der sogenannten electromotorischen Kraft im Sinne der Contacttheorie nachzuweisen sucht. Was zunächst den ersten Beweis *Faraday's* betrifft, so lässt er sich in folgenden drei Hauptsätzen aufstellen:

Pogg Annal. Bd. 52, S. 149.

1) Der electriche Strom findet nicht Statt, wenn in einer Kette keine chemische Thätigkeit an und für sich auftritt, wenngleich nach den Gesetzen der Contacttheorie dieser Strom eintreten sollte.

2) Eine solche unwirksame Kette wird sogleich zu einer sehr wirksamen, sobald eine chemische Thätigkeit als Glied in dieselbe eingeführt wird.

3) Die Richtung der electricen Kraft oder des sogenannten electricen Stroms wird jedesmal von der Stelle der chemischen Thätigkeit aus bestimmt, und zwar so, dass die positive Electricität an derjenigen Stelle auftritt, an welcher eine Oxydation oder eine derselben aequivalente Thätigkeit durch ein dem Sauerstoff analog wirkendes Element, namentlich also durch Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Schwefel stattfindet.

Umgekehrt tritt, *Faraday* zufolge, eine entgegengesetzte Richtung des Stromes ein; wenn der Sauerstoff oder das aequivalente chemische Element eine entgegengesetzte Richtung seiner Thätigkeit hat, d. h. statt von einem starren Erreger aufgenommen zu werden von demselben vielmehr abgegeben wird und auf den Electrolyten übergeht.

4) Die Stärke des Stroms bei unveränderter Richtung richtet sich nach der Intensität der Affinität, mit welcher das chemisch thätige Element auf den starren Erreger wirkt, oder überhaupt nach der Stärke des chemischen Processes und wenn auf beiden Seiten der starren Glieder einer galvanischen Kette ein solcher chemischer Process stattfindet, so entscheidet das Uebergewicht der Intensität der Affinität auf der einen Seite über die Richtung des Stromes, und der Unterschied der beiden chemischen Actionen über die Stärke desselben.

5) Denselben Grundsätzen gemäss, wird ein electriche Strom erregt, wenn zwei flüssige Körper die eine kräftige chemische Action auf einander ausüben, mit einander in Berührung kommen und der fortwährende electriche Strom

wird durch die chemische Ausgleichung ihrer kleinsten Theilchen unterhalten.

§ 2.

Doppelter Mangel in *Faraday's* Darstellung, Vernachlässigung erstlich der Spannungsreihe der starren Erreger, zweitens der kräftigen Electricitäts-erregung durch Berührung starrer Erreger mit Electrolyten ohne begleitende chemische Action. Einige Worte über die verschiedenen Spannungsreihen der starren unter einander und der starren mit den flüssigen.

Ehe wir nun zur Prüfung der verschiedenen Hauptreihen von Versuchen, die zur Stütze dieser Sätze dienen, übergehen, müssen wir zwei allgemeine Bemerkungen vorausschicken, wie es scheinbar *Faraday* so leicht geworden ist, die Contacttheorie in ihrer Unhaltbarkeit darzustellen und der chemischen Theorie den Sieg zu versichern.

Die erste Bemerkung bezieht sich auf die electrische Spannungsreihe der sogenannten Erreger der ersten Classe, oder der trocknen Erreger, und das Gesetz dieser Spannungsreihe.

Faraday hat sich nicht die Mühe gegeben, die Versuche mit dem Electrometer und dem Condensator, die zur Begründung derselben dienen, selbst zu wiederholen und zu constatiren. Es macht ohne Zweifel weniger Schwierigkeit, die Wirksamkeit geschlossener galvanischer Ketten durchs Galvanometer (Multiplicator) zu prüfen und mit einander zu vergleichen, und man begreift sehr wohl, wie *Faraday* hunderte solcher Versuche in kurzer Zeit anstellen konnte, während die Instandsetzung der Electrometer, namentlich hinlänglich empfindlicher, noch mehr aber die der Condensatoren, grosse Mühe macht, und bei sehr schwachen Spannungen, wie bei Erregern, die in der Spannungsreihe einander sehr nahe liegen, die Uebertragung von einem Condensator auf einen zweiten viel Zeit raubt, und, um

sichere mittlere Resultate zu erhalten die Versuche oftmals wiederholt werden müssen. Es ist hier nicht der Ort, den Streit von neuem zu erörtern, ob nicht auch in denjenigen Fällen, wo zwei Metalle mit einander in Berührung kommen, und in Folge derselben sich das eine als positives, das andere als negatives verhält, doch nicht jedesmal ein schwacher chemischer Process, vermittelt durch die Feuchtigkeit der umgebenden Luft, im Spiele sei.

Die vielen, von verschiedenen Physikern mit der grössten Sorgfalt angestellten Versuche um den sogenannten Fundamentalversuch *Volta's* zu sichern, haben hierüber längst entschieden, und nur ein blindes Vorurtheil kann der Evidenz des Beweises der Spannungsreihe widersprechen, den man dadurch erhält, dass man in einer Reihe von Versuchen successive eine Condensatorplatte von Zink, mit Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Bismuth, Antimon, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Platin, den verschiedenen Schwefelmetallen, den metallischen Tellurverbindungen, Graphit, wohlausgebrannter Kohle, Hyperoxyd des Mangans und Hyperoxyd des Bleis die sämmtlich ableitend berührt werden, berührt, wobei man nach dieser Reihenfolge eine zunehmende positive Spannung des Zinks erhält, während umgekehrt, wenn dieselbe Condensatorplatte von Silber ist, die negative Spannung desselben zunimmt, wenn die Metalle in entgegengesetzter Ordnung in der Hand gehalten, dasselbe berühren, folglich die schwächste bei Berührung mit dem Kupfer, die stärkste bei Berührung mit dem Zink, während dieselbe Silberplatte positiv auftritt, wenn sie von denjenigen Metallen und Metallverbindungen mit Schwefel oder Sauerstoff u. s. w., die in der zuerst namhaft gemachten Reihe auf das Silber folgen, berührt wird, Versuche, welche man ohne Unterlass mit derselben Silberplatte und mit derselben Zinkplatte, als Condensatoren gebraucht, mit dem gleichen Erfolge anstellen kann. Für jeden Unbefangenen steht daher diese Spannungsreihe fest, und unserm Dafürhalten nach ist

keine Theorie der galvanischen Kette zulässig, die nicht wenigstens diesen Factor mit in Anschlag bringt.

Zweitens eben so wichtig für die Theorie, so wie für die Deutung der so verwickelten Erscheinungen ist die von aller chemischen Wirkung ganz unabhängige Erregung der Electricität durch die Berührung der sogenannten Electrolyten *Faraday's* mit den starren Erregern. *Faraday* scheint dieses Verhältniss als ein ganz willkürlich und hypothetisch angenommenes betrachtet zu haben, und hat sich wenigstens keine Mühe gegeben, dasselbe durch eigene Versuche zu prüfen.

Volta hat zwar schon auf dasselbe aufmerksam gemacht und die grosse Wirksamkeit einzelner Ketten, in welche bloss ein einzelnes Metall als Glied eingeht, wenn eines der beiden andern Glieder ein sehr wirksamer Electrolyt ist, z. B. die grosse Wirksamkeit der Ketten aus Silber und Schwefelkalium mit thierischen Organen, ebenso des Eisens mit concentrirter Salpetersäure mit eben denselben hingewiesen und richtig die Erklärung der Wirksamkeit galvanischer Ketten aus dem allgemeinen Grundsatz abgeleitet, dass die Electrolyten sich nicht unter ein und dasselbe Spannungsgesetz mit den starren Erregern ordnen. *Henrici* hat zwar in seiner interessanten Abhandlung über „die Electricität der galvanischen Kette 1840“ es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die starren und flüssigen Erreger, was ihr wechselseitiges electrisches Verhalten betrifft, einem und demselben Gesetze unterworfen seien, dass aber die Intensität ihrer gegenseitigen electrischen Spannung nicht den gleichen Schritt halte, während dieses nur für die starren Erreger gültig sei, und dass sich daraus die Nothwendigkeit der Anwendung der Körper beider Classen zur Darstellung einer wirksamen galvanischen Kette erkläre; ich habe es mir indessen zur besonderen Aufgabe gemacht, dieses Verhältniss der Erreger der zweiten Classe zu denjenigen der ersten Classe durch eine grosse Reihe

wiederholter, mit aller Sorgfalt angestellter Versuche auszumitteln. Bereits in meiner Revision des Galvano-Voltaismus habe ich die Resultate dieser Versuche mitgetheilt; ich habe sie aber später von neuem aufgenommen und in einem unter dem Titel „über und gegen die Entwicklung der Electricität durch chemischen Process, nebst einem Anhang von Versuchen über das electromotorische Verhalten der Flüssigkeiten gegen Metalle“ in dem 51. Bande von *Pogg Annalen*, S. 197 in einigen Stücken noch näher berichtet und ihnen den grösstmöglichen Umfang gegeben. In diesem Aufsatze sind genaue und mit der grössten Sorgfalt ausgemittelte Thatsachen constatirt, die nur durch häufig wiederholte Versuche und unter Anwendung empfindlicher Electrometer und sorgfältig gearbeiteter Condensatoren gefunden werden konnten. Die Resultate dieser Versuche widersprechen der Annahme von *Henrici*, und es ist in dieser Hinsicht hinreichend auf die beiden Reihen aufmerksam zu machen, welche die verschiedenen Metalle gegen eine concentrirte Kalilauge und gegen concentrirte Salpetersäure befolgen, indem z. B. letztere, mit welcher das Platin sich sehr stark $+$ verhält, das Zink, wenn auch vielleicht schwächer, doch auch $+$ erregen müsste, wovon gerade das Gegentheil stattfindet, indem sich vielmehr das Zink damit $-$ verhält, und in der Reihe gegen die Kalilauge das Silber gegen dieselbe sich schwächer $-$ verhalten müsste, als das Platin, wovon aber gerade das Gegentheil stattfindet. Wenngleich nur wenige Physiker sich mit solchen Versuchen über die Electricitätserregung der Erreger der zweiten Classe in ihrer Berührung mit den starren Erregern beschäftigt haben, so dienen doch auch diese wenigen Versuche in der Hauptsache zur Bestätigung der von mir ausgemittelten Thatsachen und sprechen zugleich gegen *Henrici's* hypothetisch aufgestelltes, alle Erreger, sowohl die flüssigen, als die starren gleichmässig umfassendes Gesetz. In dieser Hinsicht sind die

vom Professor *Buff* in seinem Aufsätze „über die electriche Action zwischen Metallen und Flüssigkeiten“ in den *Annalen der Pharmacie* Bd. XLII S. 5, von der höchsten Bedeutung, da sie ohne Mitwirkung einer Ableitung nach dem Erdboden, also ohne Mitwirkung eines neuen Contacts der hierbei stets wirkenden Feuchtigkeit des Ableiters, wie dies jederzeit in meinen Versuchen der Fall war, das reine Ergebniss der bloss einen Berührungsstelle zwischen der Flüssigkeit und den Metallen, geliefert haben. Wenngleich schon aus den Versuchen *Fechner's*, von denen weiter unten die Rede sein wird, welche unwiderleglich bewiesen haben, dass die Electricitätserregung zwischen zwei gegen einander sehr stark chemisch wirksamen Flüssigkeiten, wie Säuren und Alkalien, nur sehr schwach ist, zum Voraus zu vermuthen war, dass die Electricitätserregung zwischen eben dieser Feuchtigkeit (Wasser) und den von mir untersuchten Flüssigkeiten, Alkalien, Säuren, Salzen als eine verschwindende zu betrachten ist, die auf den Erfolg der Berührung jener Flüssigkeiten mit den Metallen keinen irgend merklichen Einfluss haben konnte, und daher diese Ableitung oder das Resultat dieser Berührung in allen Fällen als Null, d. h. als electriche Indifferenz angenommen werden durfte, so wird diese Annahme nun noch mehr begründet durch die Uebereinstimmung der Resultate der *Buff'schen* Versuche, in welchen dieser etwa modificirende Einfluss ganz beseitigt war, mit den meinigen; dass *Buff* in seinen Versuchen, der Intensität nach, nur schwache Anzeichen von electricheer Spannung erhielt, erklärt sich sehr einfach aus der Beschaffenheit des von ihm gebrauchten Condensators, dessen die Condensation vermittelnde Glasplatte doch die beträchtliche Dicke von $\frac{1}{4}$ Linie hatte, welche die condensirende Kraft vielleicht mehrere hundertmal geringer geben musste, als die von mir gebrauchten Condensatoren, deren Firnissschichte kaum den hundertsten Theil einer Linie betragen mochte. Aus diesen Versuchen *Buff's* hebe ich nur den, für die

Salpetersäure aus, der gerade so wie ich das Platin, Gold, Kupfer + erregt fand, nur dass er begreiflich bei der von ihm gewählten Versuchsart den ausserordentlich hohen Grad der Spannung namentlich mit Platin nicht erkennen konnte, während das Zink trotz der starken chemischen Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf dasselbe nur eine sehr schwache — Erregung zeigte, was ganz mit meinen Versuchen zusammentrifft, und *Henrici's* Annahme geradezu widerspricht. Es ist zu bedauern, dass *Faraday* auf diese Thatsachen nicht Rücksicht nehmen konnte, es würden, wie die Folge ergeben wird, viele seiner Einwendungen gegen die Contacttheorie in ihrer Unhaltbarkeit sich ihm ergeben haben. Aus dem verschiedenen Verhalten der starren Erreger gegen die Electrolyten erklärt sich auch ganz genügend, warum in einer geschlossenen galvanischen Kette der Erfolg allerdings nicht allein von dem Contact der starren Erreger unter einander abhängen kann, warum dieser Erfolg so mannigfach modificirt wird, wenn dieser oder jener Electrolyt als Glied in die Kette aufgenommen wird; dass dieser Erfolg in vielen Fällen gar nicht durch die chemische Wirksamkeit desselben, sondern durch seine davon unabhängige Contactwirksamkeit mit den starren Erregern bestimmt wird, warum endlich, wie dies *Faraday* so richtig erkannt hat, und durch die Versuche so vieler anderer Physiker längst ausgemittelt ist, die electrische Wirksamkeit der starren Erreger sich für jeden Electrolyten auf eigenthümliche Weise darstellt, für jeden derselben diese starren Erreger gleichsam ihre besondere Spannungsreihe beobachten, und dieselben Metalle sich in Beziehung auf ein anderes Metall bald +, bald negativ verhalten können, wenngleich ihr Contactverhältniss gegen einander sich ihrer unwandelbaren Spannungsreihe, die sie mit einander befolgen, gemäss verhält.

§ 3.

Dreierlei Arten von galvanischen Ketten, welche nach *Faraday* unwirksam sein sollen, weil in ihnen keine chemische Thätigkeit stattfindet, während sie doch nach der Contacttheorie einen starken Strom hätten geben müssen. Berichtigung und Widerlegung der Angaben *Faraday's*.

Nach diesen vorläufigen Bemerkungen wende ich mich nun zur näheren Prüfung der verschiedenen Versuchsreihen *Faraday's* selbst. An der Spitze derselben stehen drei wichtige Versuche über galvanische Ketten, welche keine Spur von electricischen Strömen gegeben haben sollen, ungeachtet alle Bedingungen eines wirksamen Stromes nach der Contacttheorie vorhanden waren, dagegen der chemische Process fehlte, dessen Abwesenheit das Ausbleiben eines Stromes nach *Faraday* vollständig erklärt, und zugleich zum Beweise dient, dass nur dieser chemische Process die einzige wahre Quelle der electricischen Thätigkeit in der galvanischen Kette ist, der Contact heterogener Metalle dagegen im Sinne der *Volta'schen* Theorie gar keinen Antheil daran habe. Diese Versuche wurden mit Platin und Eisen in verschiedenen Schwefelkaliumauflösungen, mit Platin und Eisen, so wie mit Eisenoxyd in verschiedenen Arten von Salpetersäure und endlich mit Silber und Platin in concentrirter und verdünnter Kalilauge angestellt. Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ich indessen Resultate, die mit denen von *Faraday* erhaltenen nicht übereinstimmten, und die sich meiner Meinung nach genügend erklären lassen, wenn man auf die Contactwirkungen der angewandten Metalle nicht bloss unter einander, sondern auch mit den angewandten Flüssigkeiten Rücksicht nimmt.

Was zuerst den Versuch über das Verhalten des Platins mit weichem Eisen in concentrirter Schwefelkaliumlösung, die nach *Faraday's* Methode bereitet war, betrifft, so wurde

derselbe so angestellt, dass, nachdem der Platinstreifen und das auf das Sorgfältigste gereinigte Eisenblech mit den entgegengesetzten Enden eines sehr empfindlichen Multiplicators mit beinahe astatischer Nadel in Verbindung gesetzt waren, die Streifen gleichzeitig in die Schwefelkaliumlösung eingetaucht wurden, was dadurch erreicht war, dass sie beide in eine und dieselbe Pappscheibe eingelassen waren, welche auf diese Weise den Deckel des Zuckerglases bildete, in welchem sich der flüssige Electrolyt befand; die Ablenkung war im ersten Augenblicke des Eintauchens sehr beträchtlich und kam zuletzt auf 3 Grade, worauf sie längere Zeit beharrte, das Platin verhielt sich, wie auch *Faraday* richtig bemerkt, dabei $+$. *Faraday*, um diesen Erfolg zu erklären, behauptet, dass eine solche Wirkung von einer dünnen Oxydschichte, womit sich das Eisen überziehe, abhängige, welche durch die Wirkung des Schwefelkaliums reducirt werde, wodurch die Richtung des Stroms in dem Sinne der Bewegung des Sauerstoffs nach dem Schwefelkalium hin geschehe, wovon die Negativität des Eisens abhängige. Diese Erklärung scheint mir indessen ganz willkürlich, da Eisen in einem, seines atmosphärischen Sauerstoffs beraubten Wassers sich sogar nicht oxydire und die glatte Oberfläche des Eisens einer oxydirenden Einwirkung des Wasserdunstes in der Luft, doch hinlänglich widerstehen müsste, das Hineinbringen des blank gescheuerten Eisens auch schnell genug geschah, um keine solche Einwirkung zuzulassen, endlich die längere Dauer der Ablenkung der Magnetenadel sich aus einer solchen Reduction einer so verschwindenden Oxydschichte, wenn sie auch angenommen werden sollte, nicht erklären lässt; dagegen stimmt das Resultat vollkommen mit den Thatfachen über die Erregung der Electricität durch den Contact der verschiedenen Metalle mit der Schwefelleberlösung überein; die $+$ Erregung des Schwefelkaliums und die davon abhängige Richtung des Stromes von dem Platin nach dem Schwefelkalium, welches

eben darum als $+$ Metall scheinbar sich darstellen muss, überwiegt nämlich unstreitig die Summe der electromotorischen Kräfte, womit das Platin das Eisen, und das Eisen die Schwefelleberlösung $+$ macht und für sich allein die Richtung des Stroms von dem Platin nach dem Eisen und von diesem nach der Schwefelkaliumlösung bestimmen würde, und die Differenz dieser beiden Kräfte, nämlich der einen Summe und der sehr überwiegenden des Platins nach dem Schwefelkalium, die doch, wie *Faraday* selbst einräumen muss, ganz unabhängig von jeder chemischen Action ist, ist eben der zwar geringe, aber constante Ausschlag zu Gunsten des Platins. Dass eine stärkere Ablenkung bis zu sieben Graden eintrat, wenn Salpetersäure (ein mit concentrirter Salpetersäure befeuchtetes Papier) zwischen den Berührungspunkten des Eisenblechs und des Kupferdrahtes des Multiplicators eingeschaltet wurde, ist vielmehr ein neuer Beweis für die Contacttheorie, und spricht eher gegen die chemische Theorie, denn offenbar wirkte in diesem Falle die concentrirte Salpetersäure viel stärker chemisch auf das Kupfer, als auf das Eisen, das von der concentrirten Salpetersäure nicht angegriffen wird, sich vielmehr passiv verhält und demnach der Strom von dem Kupfer durch die Salpetersäure nach dem Eisen und von diesem durch die Schwefelkaliumlösung nach dem Platin seinen Weg hätte nehmen, d. h. das Eisen sich $+$ verhalten müssen, während der Strom seine vorige Richtung unverändert beibehielt, d. h. das Platin sich nach wie vor $+$ zeigte, und die grössere Stärke des Stroms sich vollkommen daraus erklärt, dass nun nicht mehr die starke electromotorische Kraft zwischen dem Platin und Eisen, die in entgegengesetzter Richtung von der des Platins auf die Schwefelleberauflösung wirkte, sondern nur die sehr geringe electromotorische Kraft zwischen dem Kupfer und Platin den Strom, der von diesem letzteren ausgieng, zu schwächen im Stande war. Wenn übrigens *Faraday* in den Versuchen mit verschiedenen Metallen in Schwefelkaliumlösung, die

wir weiter unten näher beleuchten werden, die sehr starke Wirkung, welche das Zink mit dem Platin giebt, zu Gunsten der chemischen Theorie deutet, indem das Schwefelkalium kräftig chemisch auf das Zink einwirken soll, während das Eisen von dieser Auflösung gar nicht angegriffen werde, aus welchem letzteren Verhalten, wie vorher bemerkt, *Faraday* die Unwirksamkeit einer Platin-Eisenkette in diesem Electrolyten ableitet, so widerspricht diesem gradezu ein von mir in dieser Hinsicht veranlasster Versuch, den *Paulsen* in seiner Abhandlung Seite 416 anführt, welchem Versuche zufolge eine Zinkplatte innerhalb 4 Tagen, in ausgekochter fünffacher Schwefelkaliumlösung liegend, bei Ausschluss der Luft nicht den geringsten Verlust erlitten und ihre Oberfläche nicht im geringsten verändert zeigte; nur wenn die Luft freien Zutritt hatte, fand von der Oberfläche aus, wo die Flüssigkeit die Luft berührte, am Zink langsam eine Veränderung Statt, die sich langsam von oben nach unten fortpflanzte. Eben so wenig stimmen die Resultate der von mir mit Eisen und Platin in grüner Salpetersäure angestellten Versuche mit den von *Faraday* angegebenen genau überein, und scheinen mir weit entfernt, die chemische Theorie zu bestätigen, vielmehr eine befriedigende Erklärung aus der Contacttheorie zu erhalten und eben damit zu einer neuen Stütze für dieselbe zu dienen; nach *Faraday* soll, wenn Drähte von Platin und Eisen in grüner Salpetersäure eingetaucht werden, zwar im ersten Augenblicke eine starke Ablenkung der Magnetnadel stattfinden, diese dann aber in ganz kurzer Zeit auf Null zurückzukehren. Den Grund der ersten Ablenkung scheint *Faraday*, wenn es gleich von ihm nicht ausdrücklich gesagt wird, darin zu finden, dass im ersten Augenblick ein starker Angriff der Salpetersäure auf das Eisen geschieht, womit ein starker Strom gegeben sein würde, der der chemischen Theorie zufolge, wie auch der Versuch zeigt, vom Platin gegen das Eisen gerichtet sein und letzteres sich also $+$ verhalten musste, während

dann das Eisen, den schönen Versuchen *Schönbein's* zufolge, schnell in den sogenannten passiven Zustand übergeht, womit alle chemische Einwirkung und damit auch der electrische Strom aufhört. Siegreich ruft dann *Faraday* aus: „Indess wiewohl es zugegeben werden muss, dass das Eisen, in Berührung mit der Säure, sich in einem besondern Zustand befindet, so ist es doch auch klar, dass eine Kette, bestehend aus Platin-Eisen, passivem Eisen und salpetriger Säure, keinen Strom erzeugt, wiewohl sie einen Thermoström leitet. Wenn aber der Contact von Platin und Eisen eine electromotorische Kraft besitzt, warum erzeugt er keinen Strom?“

Das weitere Raisonnement, das *Faraday* auf diese Aeussierung folgen lässt, um eine Erklärung, zu der die Contacttheorie flüchten möchte, zu beseitigen, haben wir nicht nöthig zu verfolgen, da die Thatsachen jede solche Ausflucht unnöthig machen und sich vielmehr aus dem Verhalten der verschiedenen Contacte, die hierbei thätig sind, befriedigend erklären. In den von mir veranlassten Versuchen fand allerdings beim ersten Eintauchen zweier Drähte von Platin und weichem Eisen in die grüne Salpetersäure eine stärkere Ablenkung Statt, die Nadel kam dann auf 7 Grade zurück und blieb längere Zeit bei 5 Grad stehen, ohne auf Null zurückzukommen, wobei das Eisen sich constant $+$ verhielt. Der Erfolg erklärt sich hinlänglich aus der starken Contactwirkung der grünen Salpetersäure auf das Platin, welches dadurch $+$ wird, und zwar in einem viel höheren Verhältniss, als das Eisen in seiner Berührung mit der grünen Salpetersäure, und da das passiv gewordene Eisen gegen das Platin, wie alle Versuche beweisen, so gut wie gar keine electromotorische Kraft äussert, oder sich in dieser Hinsicht gleichsam selbst wie Platin verhält, bei einer Reihe von Metallen, die mit einander verbunden sind, das Resultat der electromotorischen Kräfte stets gleich derjenigen Kraft ist, die die beiden Metalle, die

am Ende der Reihe sich befinden, bei ihrer unmittelbaren Berührung mit einander geäußert haben würden, so waren demnach in dieser Kette, welche aus Platin, weichem Eisen, passivem Eisen und grüner Salpetersäure bestand, die electromotorischen Kräfte dreier Contacte thätig, nämlich die der grünen Salpetersäure mit dem Platin, die des Platins mit dem passiven Eisen und die des passiven Eisens mit der grünen Salpetersäure, wovon die Wirkung des ersteren das Uebergewicht hat über die Summe der Wirkungen der beiden letzteren, und mit der Differenz beider die Richtung des Stroms von der grünen Salpetersäure nach dem Platin, von diesem nach dem Eisen und von letzterem nach der grünen Salpetersäure bestimmt, womit das positive Verhalten des passiven Eisens gegeben ist, wie auch der Versuch zeigt. Hier findet, wie auch *Faraday* einräumt, keine chemische Wirkung Statt, wenigstens hört diese in der kürzesten Zeit nach dem Eintauchen auf, und doch dauert der Strom fort, lässt sich ein strengerer Beweis für die Abhängigkeit des Stroms von der blossen Contactwirkung geben. Dieser Beweis wird aber noch weiter verstärkt durch das Verhalten einer Kette aus Stahl, weichem Eisen und grüner Salpetersäure, wie aus meinen Versuchen, *Pogg* 51. Bd. Seite 199, sich ergibt, findet auch nicht die geringste chemische Wirkung einer solchen concentrirten Salpetersäure auf Stahl, selbst während mehrerer Wochen des Eintauchens desselben Statt, dagegen wird dasselbe durch diese Säure stärker $+$ erregt, als irgend ein anderes Metall, auch auf das passiv gewordene weiche Eisen findet keine solche chemische Einwirkung Statt, dasselbe wird aber in geringerem Grade mit der Säure $+$ wie der Stahl, und es addiren sich daher zwei electromotorische Thätigkeiten in derselben Richtung, nämlich von der Salpetersäure nach dem Stahl und von dem Stahl nach dem weichen Eisen, welche ein grosses Uebergewicht haben über die entgegengesetzte electromotorische Thätigkeit von der Salpetersäure

nach dem weichen Eisen, woraus ein starker Strom von dem Stahl nach dem weichen Eisen erfolgen muss, wie auch aus meinem Versuche mit dieser Kette sich ergibt, welche eine starke Abweichung von 20 Graden ergab, wobei sich das weiche Eisen $+$ verhielt; hier haben wir also einen starken Strom ohne alle primäre chemische Thätigkeit, der sich aus den Contactverhältnissen befriedigend erklärt und einen entscheidenden Beweis für die Contacttheorie liefert. Auch die dritte Kette, welche *Faraday* als einen Beweis für die chemische Theorie aufstellt, nämlich aus Silber, Platin und concentrirter Aetzlauge, liefert gerade den Gegenbeweis. *Faraday* behauptet zwar, dass diese Kette, in welcher keine primäre chemische Wirkung stattfindet, eben darum ganz unwirksam sei und keinen Strom liefere. Meine Versuche gaben aber keineswegs ein mit *Faraday's* Behauptung übereinstimmendes Resultat. Bei Anwendung einer kalten concentrirten Aetzkallilösung fand zwar nur ein schwacher, aber doch sehr bestimmter Strom von dem Silber nach dem Platin, von diesem nach dem Aetzkali Statt, wobei sich also das Platin $+$ verhielt, die Ablenkung der Magnetnadel betrug nämlich nur 2 Grade, bei Erwärmung der Aetzkallilauge, wodurch ihr Leitungsvermögen erhöht wurde, steigerte sich aber diese Ablenkung bis auf 12 Grade. Auch dieser Erfolg erklärt sich auf die befriedigendste Weise aus den Contactverhältnissen der beiden Metalle mit einander und mit der Aetzkallilösung; meinen Versuchen zufolge, wird die Aetzkallilösung mit den beiden Metallen $+$, d. h. von beiden Metallen aus geht der Strom von denselben nach der Aetzkallilösung, aber das Platin wird in viel höherem Grade negativ, oder der Strom geht mit viel grösserer Intensität von dem Platin nach der Aetzkallilösung, als von dem Silber nach derselben; dieser Strom muss also das Uebergewicht haben über die Summe der beiden electromotorischen Kräfte, die in entgegengesetzter Richtung wirken, nämlich der von dem Platin nach dem

Silber, die sehr schwach ist, indem beide Metalle in der Spannungsreihe ganz nahe beisammen liegen, und selbst in Rücksicht auf ihre Stellung keine vollkommene Uebereinstimmung unter den Physikern stattfindet, indem nach einigen derselben das Silber sogar mit dem Platin sich negativ verhalten soll, woraus ein Strom resultiren würde, der für das Platin das Uebergewicht einer Summe, nämlich der electromotorischen Kraft des Silbers in der Richtung nach dem Platin, und in der des Platins nach dem Aetzkali ergeben würde. Das Resultat dieser Kritik der drei nach *Faraday* sogenannten unwirksamen Ketten, in welchen keine chemische Thätigkeit stattfindet, kein electrischer Strom eintritt, während nach der Contacttheorie ein solcher eintreten sollte, ist also gerade das Entgegengesetzte von demjenigen, welches sich *Faraday* daraus ergeben hat; alle Erscheinungen stimmen genau mit der Contacttheorie überein, sobald man sich nur nicht darauf beschränkt, wie *Faraday* gethan hat, bloss die electromotorische Thätigkeit der Metalle unter einander in Betracht zu ziehen, sondern die thatsächlich bewiesene, die electromotorische Kraft der Metalle unter einander in vielen Fällen weit überwiegende Wirksamkeit des Contacts der Flüssigkeiten mit den starren Erregern auch ohne alle Coexistenz einer chemischen Thätigkeit derselben mit in Anschlag zu bringen.

§ 4.

Ketten aus zwei Metallen und einer Schwefelleberauflösung, durch ihr Verhalten als entscheidende Beweise für die chemische Theorie von *Faraday* aufgeführt. Zwei Umstände, die auf den Erfolg wesentlich einfließen, von *Faraday* hierbei übersehen.

Wir gehen nunmehr zu denjenigen Ketten über, welche nach *Faraday* einen eben so entscheidenden, aber gleichsam mehr positiven Beweis für die chemische Theorie liefern

sollen, nämlich zu denjenigen Ketten, in welchen wirklich eine chemische Thätigkeit stattfindet und in welchen die Intensität des Stromes von der Intensität der chemischen Thätigkeit und die Richtung desselben von der Richtung dieser chemischen Thätigkeit nach den oben bereits aufgestellten Principien gesetzmässig abhängen soll. Einen besonderen Werth legt in dieser Hinsicht *Faraday* auf das Verhalten zweier mit einander verbundener Metalle in der Schwefeleberauflösung, und auf eine sehr sinnreiche Weise hat *Faraday* die mannigfaltigen Modificationen der hierdurch entstandenen Ströme, und besonders auch die oft abwechselnde Richtung derselben aus den neuen Erzeugnissen der chemischen Einwirkung der Schwefeleberauflösung auf die Metalle, und den sich bildenden Schwefelmetallen, bald von einem Minimum, bald von einem Maximum der Schwefelung aus der chemischen Theorie zu erklären gesucht, und darin überall neue Beweise für die Richtigkeit dieser letzteren und für die Unhaltbarkeit der Contacttheorie gefunden. Ehe wir einige dieser Versuche näher beleuchten, und zwar insbesondere diejenigen, die *Faraday* für besonders entscheidend ansieht, müssen wir vorläufig auf einige Verhältnisse aufmerksam machen, die uns *Faraday* nicht gehörig beachtet zu haben scheint. Das eine dieser Verhältnisse bezieht sich nämlich auf das ganz veränderte Verhältniss der electromotorischen Thätigkeit, sobald an demjenigen Metalle, welches zuerst als das $+$ aufgetreten ist, in Folge des Stromes selbst sich ein Schwefelmetall gebildet hat. Da nämlich die electromotorische Thätigkeit stets von denjenigen starren Erregern abhängt, die die Endglieder einer Reihe derselben bilden, so muss das electromotorische Verhalten, das vorher stattfand, in kurzer Zeit in ein entgegengesetztes ausschlagen, sobald das neuerzeugte Schwefelmetall dasjenige, an welchem es sich gebildet hat, so vollkommen überzieht und bedeckt, dass dieses Metall ausser Berührung mit der Flüssigkeit kömmt; in diesem Falle kömmt nämlich da nur

die electromotorische Thätigkeit des neugebildeten Schwefelmetalls mit dem starren Erreger am andern Ende der Reihe in Betracht, und da alle Schwefelmetalle sich gegen alle übrigen Metalle negativ verhalten, so wird schon allein dadurch in manchen Fällen eine Umkehrung des Stromes gegeben sein. Ausserdem verändern sich auch in dem Versuche selbst die Contactwirkungen der Flüssigkeit mit den starren Erregern, da in Folge der Zersetzung der Schwefeleberauflösung diese an der Stelle, wo sich das ursprünglich negative Metall befand, sich verändert, und durch Ueberführung des Schwefels nach dem $+$ Metalle in eine Kalialösung verwandelt, wodurch nach Beschaffenheit der starren Erreger die Contactwirkung mannigfaltig modificirt werden kann.

§ 5.

Nähere Prüfung des Erfolgs der Ketten aus Wismuth, Kupfer, Silber mit anderen Metallen in Schwefeleberauflösung, und Rectification der Contacttheorie durch dieselben.

Um die einzelnen Ketten mit Rücksicht auf diese Bemerkungen ins Auge zu fassen, wollen wir den Erfolg der Ketten, welche das Wismuth mit verschiedenen Metallen bildet, betrachten. Das Wismuth verhält sich gegen Schwefelkalium, da es gleichfalls zu den mehr negativen Metallen gehört, wie diese, d. h. es wird mit demselben viel mehr —, als die $+$ Metalle, Eisen, Zinn, Blei, Cadmium, Zink; wird es daher z. B. mit Blei zur Kette geschlossen, so findet ein Uebergewicht des von dem stark negativen Wismuth nach dem Schwefelkalium stattfindenden Stromes über die Summe des von dem Wismuth nach dem Blei, und des von dem Blei nach dem Schwefelkalium sehr schwachen Stromes Statt, und der Strom muss also von dem Wismuth durch das Schwefelkalium nach dem Blei gerichtet sein, d. h. das Wismuth sich $+$ verhalten. Um diese Erscheinung

zu erklären, nimmt *Faraday* ganz willkürlich an, dass das Schwefelkalium eine stärkere chemische Wirkung auf das Wismuth als auf das Blei ausübe, und von dieser grössern chemischen Thätigkeit das + Verhalten des Wismuths abhängen, da doch allen Erscheinungen zufolge das Blei gerade dasjenige Metall ist, auf welches das Schwefelkalium eine sehr starke chemische Wirkung ausübt. Dass das Wismuth mit den mehr negativen Metallen, wie Platin, Gold und Palladium, gleichfalls sehr wirksame Ketten giebt, in denen das Wismuth sich + verhält, nöthigt wenigstens auf keinen Fall, dieses Verhalten von der chemischen Einwirkung des Schwefelkaliums auf das Wismuth abzuleiten, da auch diese Erscheinung sich genügend aus den Contactwirkungen erklärt, indem hier zu der starken + Erregung des Schwefelkaliums durch das Wismuth, welche den Strom von letzterem aus in der Richtung nach dem Schwefelkalium bestimmt, die starke electromotorische Kraft der mehr negativen Metalle, des Platins, Goldes, Palladiums, die den Strom in derselben Richtung bestimmt, hinzukommt, welche Summe dann die in entgegengesetzter Richtung wirkende Erregung des Schwefelkaliums durch diese Metalle überwiegt. Was ferner das Verhalten des Kupfers zu Ketten, mit verschiedenen andern Metallen verknüpft, betrifft, so scheint sich mir auch dieses genügend aus den Contactwirkungen zu erklären. Meinen Versuchen zufolge, verhält sich das Kupfer beinahe am stärksten electro-negativ gegen das Schwefelkalium, und bestimmt also einen starken Strom, von ihm aus nach dem Schwefelkalium gehend, was mit andern Worten so viel heisst, dass sich das Kupfer wie ein + Metall verhält; kommt nun noch zu diesem kräftigen Strome, der von dem Contacte der mehr electronegativen Metalle mit dem Kupfer, nämlich des Platins, Goldes, Palladiums, erzeugte Strom hinzu, so muss daraus nothwendig ein grosses Uebergewicht dieses Stromes über den Strom eben dieser Metalle nach dem Schwefelkalium hin entstehen, sich demnach das

Kupfer $+$ verhalten, und in Folge dieses Stromes der Schwefel sich mit dem Kupfer verbinden und Schwefelkupfer entstehen. Es ist demnach nicht, die chemische Unthätigkeit dieser und anderer Metalle, von denen *Faraday* noch das Eisen besonders anführt, die den Strom von dem Kupfer aus bestimmt. Was insbesondere noch das $+$ Verhalten des Kupfers mit dem Eisen betrifft, so ist zwar die Richtung des Stroms, welchen der Contact des Kupfers mit dem Eisen erzeugt, entgegengesetzt, da aber die electromotorische Thätigkeit des Eisens mit dem Schwefelkalium sehr schwach ist, so bleibt immer noch das Uebergewicht auf Seiten des Kupfers, so lange das erzeugte Schwefelkupfer, welches nach *Faraday* porös sein soll, die Berührung des Schwefelkaliums mit dem Kupfer nicht völlig hindert. Es behauptet sich nämlich immer noch eine Kette aus den nach *Faraday* sogenannten unthätigen Metallen, dem Kupfer und dem Schwefelkalium, und die Contactwirkungen werden nach wie vor sich geltend machen, nur erzeugen sich in diesem Falle viele partielle, in sich geschlossene Ketten, zwischen Schwefelkupfer, Kupfer und Schwefelkalium, die auf denselben Erfolg hinwirken, indem zu dem starken Strome, der von dem Kupfer nach dem Schwefelkalium hingerrichtet ist, noch derjenige hinzukommt, der von dem Schwefelkupfer nach dem Kupfer hingeht, indem bekanntlich das erste, wie alle Schwefelmetalle, sich gegen das Kupfer negativ verhält. Diese Wirkungen werden so lange fortdauern, bis das Kupfer vollkommen mit Schwefelkupfer überzogen ist, wo dann bei den veränderten Contacten sogar entgegengesetzte Wirkungen eintreten können, indem nun die Wirkung von der electromotorischen Kraft des Schwefelkupfers gegen die übrigen Metalle, und von der Contactwirkung dieser, sowie des Schwefelkupfers mit dem Schwefelkalium abhängt. Wenn *Faraday* behauptet, dass das Dasein des Schwefelkupfers an dem Kupfer den $+$ Strom bestimmt habe, so folgt dies keineswegs aus der richtigen Anwendung der Contacttheorie,

vielmehr erklärt sich der — Strom, der eintreten soll, wenn man eine mit Schwefelkupfer überzogene Kupferplatte mit Platin zur Kette schliesst, gerade aus dem Umstände, dass das Platin sich gegen das Kupfer — verhält, und dieses letztere durch das Platin stärker + erregt wird, als durch das Schwefelkupfer. Dass das Silber mit Platin, Eisen und andern, nach *Faraday* sogenannten im Schwefelkalium unthätigen Metallen sich + verhält, und einen kräftigen andauernden Strom giebt, erklärt sich auf eine vollkommen genügende Weise aus der, meinen Versuchen zufolge (Revision Seite 56 und 57), äusserst kräftigen + Erregung des Schwefelkaliums durch das Silber, wodurch ein starker Strom vom Silber nach dem letzteren bestimmt wird, und sich das Silber demnach scheinbar + verhalten muss, ein Strom, der durch eine Kraft veranlasst wird, die die von dem Silber nach dem Eisen in entgegengesetzter Richtung wirkende electromotorische Kraft und die schwache Kraft, mit der das Eisen in gleicher Richtung auf das Schwefelkalium wirkt, weit überwiegt, und da, wie *Faraday* bemerkt, der Ueberzug des Schwefelsilbers porös ist; so muss aus denselben Gründen, die bei dem Kupfer entwickelt sind, der Strom andauernd bleiben.

§ 6.

Widerlegung eines von dem Verhalten einer Kette aus Platin und Blei in der Schwefelleberauflösung von *Faraday* hergenommenen Beweises gegen die Contacttheorie.

Eine besondere nähere Prüfung verdient hier noch das Raisonement, durch welches *Faraday* der Contacttheorie den Vorwurf zu machen sucht, dass sie zu den allerwillkürlichsten und unwahrscheinlichsten Annahmen ihre Zuflucht zu nehmen gezwungen sei, um gewisse Erfolge, die bei Fortdauer der Schliessung einer Kette stattfinden, zu erklären. Wir meinen hier die Kette aus Platin, Blei und

Schwefelkalium, wo das Auftreten von Schwefelblei allen Strom aufhören macht, der vorher, so lange das Schwefelkalium noch auf das Blei chemisch einwirken konnte, ein äusserst kräftiger war. *Faraday* meint nämlich, dass in diesem Falle die Annahme, zu der die Contacttheorie gezwungen sei, dass nämlich in Folge der Bildung des Schwefelbleis Contactwirkungen eintreten, die sich nun wechselseitig das Gleichgewicht halten und allen Strom aufhören machen, eine höchst willkürliche und auf keine Weise zu rechtfertigende sei, die einen so gar grossen Unterschied von den Contactwirkungen ergeben müsste, die in der Kette aus Platin, Blei und Schwefelkalium durch das Uebergewicht derselben nach der einen Seite einen sehr wirksamen Strom geben. Wenn man aber bedenkt, wie auffallend die blossen Wirkungen des Contacts der Metalle mit Schwefelkalium sind; auch in Fällen, wo gar keine chemische Wirkung des Schwefelkaliums auf diese Metalle stattfindet, namentlich die kräftige Contactwirkung des Platins, Graphits u. s. w. mit Schwefelkalium, eine Wirkung, die keine blosser Hypothese ist, sondern sich durch die wiederholtesten Versuche mir als eine streng bewiesene Thatsache bewährt hat, so hat es nichts Widersprechendes, anzunehmen, dass in der That in dem angeführten Falle durch neuauftretene Contactwirkungen eine solche Ausgleichung eingetreten ist, wobei zuvor sehr wohl ein sehr grosses Uebergewicht der Kräfte nach einer Seite stattfinden konnte. Man hat, um diesen Fall auf die Contacttheorie zurückzuführen, bloss anzunehmen, dass die Kraft, womit das Schwefelblei das Blei electropositiv zu machen strebt, ein Verhältniss, welches der Spannungsreihe ganz gemäss ist, gleich sei der in entgegengesetzter Richtung wirkenden Kraft, womit das Platin auf das Blei einwirkt, plus dem Unterschied der Kräfte, womit das Platin und Schwefelblei in entgegengesetzter Richtung auf das Schwefelkalium wirken, indem beide ein gleiches Streben haben, dasselbe $+$ zu machen, nur das Schwefelblei in

einem etwas höheren Grade als das Platin, was der Spannungsreihe der starren Leiter mit dem Schwefelkalium ganz angemessen ist, indem die negativen starren Erreger, und zwar im Verhältniss ihrer Negativität, das Schwefelkalium stärker $+$ erregen, als die $+$; um dies durch Zahlen deutlich zu machen, nehme man an, dass das Platin das Blei mit einer Kraft von 18 $+$ mache, das Blei, das Schwefelkalium mit einer Kraft von 6, endlich das Platin, das Schwefelkalium mit einer Kraft von 12, so wird man einen sehr wirksamen Strom von $18 + 6 - 12 = 12$ haben; wird nun angenommen, was nach den eben zum Grunde gelegten Zahlen eine nothwendige Folge der Spannungsreihe ist, dass das Schwefelblei das Blei mit einer Kraft von 24 $+$ macht, dagegen das Schwefelkalium mit einer Kraft von 12, so wird ein Gleichgewicht der electromotorischen Kräfte gegeben sein, nämlich von dem Schwefelblei nach dem Blei $24 - 18$ (der electromotorischen Kraft des Platins gegen das Blei) gleich 6, wozu die electromotorische Kraft des Platins gegen Schwefelkalium in gleicher Richtung $+$ 6 hinzukömmt, welches im Ganzen die Kraft gleich 12 giebt, welcher die Kraft des Schwefelbleis gegen das Schwefelkalium gleich 12 entgegengesetzt ist, wodurch also ein Gleichgewicht der electromotorischen Kräfte gegeben ist, und dem gemäss jeder Strom aufhören muss. Es ist hierbei auffallend, wie *Faraday* scheinbar auch einen Einwurf gegen die Contacttheorie darin findet, dass Schwefelblei, zwischen Platin und Blei interpolirt, ohne allen Einfluss auf die Erscheinungen ist, da ja dieses gerade sich als eine nothwendige Folge der Spannungsreihe ergibt, indem hiebei die electromotorischen Kräfte des Schwefelbleis mit dem Platin und desselben mit dem Blei sich wechselseitig so ausgleichen, dass das Resultat eine electromotorische Kraft ist, wie sie aus der unmittelbaren Berührung des Platins mit dem Blei hervorgeht.

§ 7.

Besondere Erscheinungen, welche eine Kette aus Kupfer und Silber in der Schwefelleberauflösung zeigt. Unrichtige Behauptung *Faraday's* in Beziehung auf die abwechselnd umgekehrte Richtung des Stroms in dieser Kette.

Faraday beschliesst seine Versuche über das Verhalten der Ketten aus zwei verschiedenen Metallen und der Schwefelkaliumauflösung durch eine Mittheilung über die Erscheinungen, welche eine Kette aus Silber und Kupfer in eben dieser Auflösung zeigt, und findet eben in diesen Erscheinungen den schlagendsten Beweis für die chemische Theorie und ein für die Contacttheorie ganz unauflösliches Räthsel. Wir wollen den wörtlichen Text dieses Paragraphen der Wichtigkeit wegen, die ihm *Faraday* beilegt, mittheilen:

„§ 1911 Seite 572. Sind die Metalle Kupfer und Silber, so ist das Kupfer anfangs $+$ und das Silber bleibt unangelaufen; in kurzer Zeit hört aber diese Wirkung auf und das Silber wird $+$; zur selben Zeit beginnt es sich mit Schwefel zu verbinden und deshalb mit Schwefelsilber zu überziehen; nach einiger Zeit wird das Kupfer wieder $+$, und so schlägt mehrmals die Wirkung von einer Seite zur andern um, und damit wird dann auch der Strom, je nach Umständen günstiger nach der einen, als nach der andern Seite.“

„§ 1912. Wie lässt sich aber glauben, dass der zuerst entstandene Strom irgendwie von dem Contact des gebildeten Schwefelkupfers herrühre, da die Gegenwart dieses zuletzt der Grund wird, warum der anfängliche Strom abnimmt, und das Silber, welches anfangs schwächer in erregender Kraft ist und noch von keinem Sulfuret bekleidet wird, in einiger Zeit das Uebergewicht erlangt und einen Strom erzeugt, der den am Kupfer überwältigt? Wer anders kann diese Veränderungen erklären als chemische Action, die,

wie mir scheint und so weit wir gekommen sind, alle Effecte, wie verschiedenartig sie auch nach ihrer Wirkungsweise und nach den Umständen sein mögen, mit der grössten Einfachheit erklärt.“

Faraday unterschiebt in dieser Controverse der Contacttheorie eine Erklärung, gegen welche dieselbe protestiren muss; nicht das Schwefelkupfer, welches begreiflich erst durch den Strom entstehen muss, erzeugt den ursprünglichen Strom, vielmehr ist es die Zusammen- und Entgegenwirkung der drei Contacte, die hier in Betracht kommen. Meine Versuche haben es unentschieden gelassen, welches von beiden Metallen, ob das Silber oder das Kupfer, das Schwefelkalium stärker positiv erzeuge, auf jeden Fall aber erregen sie beide sehr kräftig dasselbe und liegen einander sehr nahe. Bei der ersten Bildung der Kette muss daher die electromotorische Kraft, mit der das Silber in der Richtung nach dem Kupfer wirkt, und die nicht gering ist, den Strom nach diesem hin und von ihm aus nach dem Schwefelkalium hin bestimmen und dasselbe also auch $+$ auftreten, da die beiden einander beinahe gleichen, aber entgegengesetzt gerichteten Actionen des Silbers und Kupfers gegen das Schwefelkalium einander balanciren. So wie aber in Folge dieses Stromes das Kupfer sich auch nur mit einer ganz dünnen Schichte von Schwefelkupfer überzieht, verändern sich alle Contactwirkungen und damit die electromotorischen Kräfte; die beiden Endglieder der metallischen Kette sind nun Schwefelkupfer und Silber, der Strom geht nunmehr von dem ersteren, dem $-$, nach dem Silber, dem $+$, während er vorher von dem $-$ Silber nach dem $+$ Kupfer gerichtet war. Hierzu kömmt in derselben Richtung die stärkere des Silbers auf das Schwefelkalium, als die entgegenwirkende schwächere des Schwefelkupfers auf die Schwefelleberauflösung, der Strom muss sich also umkehren und das Silber $+$ auftreten, dieses also mit Schwefelsilber sich überziehen. Hieraus würde nun allerdings sich die

einmalige Umkehrung des Stromes erklären, *Faraday* behauptet indessen ein wiederholtes Umschlagen. Er selbst giebt keinen hinreichenden Grund dafür an, denn dass es nicht auf die Menge der Berührungspunkte und also auf das Quantum der chemischen Action ankommt, wodurch das $+$ oder $-$ Verhalten eines Metalls bestimmt wird, beweist jeder, auch der einfachste Versuch mit zwei Metallen, auf deren jedes die Flüssigkeit chemisch einwirkt, indem z. B. Zink in verdünnter Salpetersäure mit jedem andern Metall, wie Eisen, Blei, Kupfer, Silber u. s. w. sich constant $+$ verhält, wie gering auch die Menge der Berührungspunkte des Zinks mit der Säure gegen die Grösse der Berührungs-Oberflächen jener Metalle mit eben derselben sein möge: die Richtung des Stroms wird immer dieselbe bleiben, wenngleich die Stärke desselben wesentlich dadurch modificirt wird. Dieser Analogie zufolge, da nach *Faraday* das Schwefelkupfer porös ist und folglich noch immer einige freie Berührungspunkte des Kupfers mit dem Schwefelkalium übrig bleiben, müsste der Strom unverändert in seiner Richtung verharren; wir möchten es also für wahrscheinlicher halten, um diese erste Umkehrung zu begreifen, dass das Kupfer durch eine, wenn auch noch so dünne Schichte von gebildetem Schwefelkupfer von der Berührung mit der Schwefelleberauflösung abgeschlossen wird. Wenn die wiederholte Umkehrung des Stromes, wie *Faraday* behauptet, wirklich ihre Richtigkeit hat, so hat derselbe wenigstens unterlassen, eine Erklärung davon aus der chemischen Theorie zu geben. Um sie mit der Contacttheorie in Uebereinstimmung zu bringen, würden wir annehmen, dass das in Folge des bei der ersten Umkehrung vom Silber ausgehenden Stromes nach dem andern Pole hin bewegte und sich daselbst anhäufende Kali das Schwefelkupfer wieder zersetzt, die Berührung des metallischen Kupfers wiederherstellt und dadurch den Strom umkehrt, worauf dann wieder nach einiger Zeit derselbe Vorgang mit dem Schwefelsilber statt-

findet, während neues Schwefelkupfer das metallische Kupfer überzogen hat. Indessen müssen wir bemerken, dass wenigstens in unsern Versuchen die erste Umkehrung des Stromes allerdings in einem sehr auffallenden Grade stattgefunden hat, indem nämlich die Magnetnadel, die beim ersten Eintauchen der Platten von Silber und Kupfer mehr als 180° abgelenkt wurde, und dann kurze Zeit bei 30° Abweichung stille stand, wobei das Kupfer sich als $+$ Metall verhielt, dann sehr schnell auf Null zurückging und eine entgegengesetzte Ablenkung gegen 50° zeigte, bei nunmehrigem — Verhalten des Kupfers, und dabei längere Zeit stehen blieb, ohne selbst nach einer vollen halben Stunde eine weitere Umkehrung zu zeigen.

§ 8.

Einige eigene Versuche über das Verhalten von Ketten aus zwei Metallen in der Schwefelleberauflösung, welche sich mehr zu Gunsten der Contacttheorie, als der chemischen Theorie deuten lassen.

Ich füge nun noch einige Versuche meines Gehülfen über das Verhalten von Ketten zweier verschiedener Metalle in Schwefelkaliumlösung hinzu, die aufs vollkommenste mit der Contacttheorie übereinstimmen, dagegen sich nur mit einigem Zwang unter die chemische Theorie bringen lassen. Mein Gehülfe fand nämlich, dass Silber und Kupfer mit Zink in Schwefelkaliumlösung $+$ waren, ersteres constant 15° zwei Tage hindurch, ungeachtet seine Oberfläche sich ganz mit Schwefelsilber überzogen hatte, Kupfer gleichfalls constant 15° . Diese Erscheinung erklärt sich sehr einfach, wenn man bedenkt, in welchem hohen Grade das Silber und das Kupfer das Schwefelkalium $+$ erregen, während das Zink meinen Versuchen zufolge eine höchst schwache Erregung dieser Art ausübt, und mein Gehülfe sogar eine schwache entgegengesetzte $+$ Erregung des Zinks

durch das Schwefelkalium beobachtet haben will, wodurch offenbar die Richtung des Stroms von dem Zink nach dem Kupfer oder Silber und von dieser nach der Schwefelkaliumlösung noch begünstigt werden musste, und auf jeden Fall ein bedeutendes Uebergewicht über die Richtung des Stroms von dem Kupfer oder Silber nach dem Zink hatte, indem meinen Versuchen zufolge der Spannungsunterschied zwischen Schwefelkalium und Silber oder Kupfer für das erstere +, für die beiden letzteren — sich noch einmal so gross zeigte, als der Spannungsunterschied zwischen Zink und Kupfer oder Silber. Ganz unerklärlich ist es nach der chemischen Theorie, wie der Strom zwei Tage hindurch unverändert seine Richtung von dem Zink nach dem Silber behaupten konnte, da letzteres ganz mit Schwefelsilber überzogen war und folglich nun die chemische Wirkung des Schwefelkaliums auf das Zink überwiegender werden und der Strom sich umkehren musste.

§ 9.

Beleuchtung der Versuche *Faraday's* über die Wirkung der verschiedenen Temperatur einer und derselben Flüssigkeit an den zwei Berührungsstellen mit dem Metall. Rüge einer irrigen Behauptung von *Faraday*.

Wir gehen nunmehr zu einer neuen Reihe von Versuchen über, nämlich von zwei Metallen und einem Electrolyten, mit Erhitzung einer Berührungsstelle, welche gerade entscheidende Beweise gegen die chemische Theorie aufstellen. Wir müssen zuerst die Richtigkeit der Behauptung *Faraday's* in Abrede stellen, dass, wenn die Flüssigkeiten blosse Temperaturverschiedenheiten zeigen, in der Contactwirkung nichts verändert werde, und der Strom dann bloss von einer Verschiedenheit der chemischen Action auf beiden Seiten abhängt. Es ist bekannt genug, dass sowohl in dem Gebiete der Reibungselectricität, als in der galvanischen

Kette geringe Veränderungen der Körper an ihrer Oberfläche durch Druck, Abreiben, wobei sie ihre Politur verlieren und rauh werden u. s. w. auffallende Veränderungen in ihrem electrischen Verhalten zur Folge haben, wie bei der Reibungselectricität die Versuche mit verschiedenen seidenen Bändern, mattgeschliffenem und glattem Glase u. s. w. dies hinlänglich bewiesen haben, und für das Verhalten der Metalle in ihrem Contacte als Glieder der galvanischen Kette *Volta* gleich im Anfange nachgewiesen hat. Nun kann es keinem Zweifel unterworfen sein, dass durch die Veränderung der Cohäsion, in Folge der Erwärmung, die Oberfläche ein anderes Verhalten angenommen hat, wie auch das verschiedene Verhalten der Körper gegen das Licht in kaltem und erhitztem Zustande eine merkwürdige Analogie dafür gewährt; es ist daher keine blossе Ausflucht der Contacttheorie, wenn sie behauptet, dass die Contactwirkung auf der erwärmten Seite sich verändert habe, wenn sie gleich nicht im Stande ist, ein allgemeines Gesetz für die Art des Einflusses dieser Veränderung aufzustellen. Wenn dagegen *Faraday* glaubt, dass in der chemischen Theorie sich der Schlüssel zur Erklärung aller dieser Veränderungen finde, so stehen viele der von ihm angeführten Erscheinungen gerade im Widerspruche damit. Nach dieser chemischen Theorie sollte man nämlich erwarten, dass, da die Wärme im Verhältniss ihrer Zunahme im Allgemeinen die Thätigkeit der chemischen Affinität steigert, den chemischen Process zwischen zwei entgegengesetzten begünstigt, auf Seiten des erwärmten Metalls stets die stärkere electrische Erregung stattfinden, der electrische Strom von dieser Seite aus durch die Flüssigkeit nach dem kalten Erreger gerichtet, und dieser sich — verhalten müsste. Aber es verhielt sich gerade umgekehrt die Sache in mehreren der von *Faraday* angeführten Fällen; so widerspricht namentlich der Versuch, *Pogg* 53, § 1953, Seite 329, mit Zink in heisser und kalter Schwefelkaliumlösung, wo das

Zink in dem heissen Theile sich stark negativ gegen das Zink im kalten Theile der Lösung verhielt; ebenso verhielten sich Kadmium, Blei und Zinn. Auf gleiche Weise sprechen ähnliche Versuche mit Blei und Zink in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, wo der heisse Theil sich stets negativ verhielt. Um diese Ausnahmen zu erklären und die chemische Theorie zu retten, nimmt *Faraday* zu höchst willkürlichen und selbst unklaren Voraussetzungen seine Zuflucht. Er sagt nämlich: es ist von Interesse, den darauf bezüglichen § hier wörtlich anzuführen: „würde gesagt: nach der Theorie von chemischer Erregung bewiesen die Versuche entweder zu viel (?) oder nicht genug; es müsste Wärme die nämliche Wirkung geben bei allen Metallen, die von den genannten Electrolyten angegriffen werden;“ so erwidere ich, dass dies nicht daraus hervorgehe. Die Stärke und andere Umstände der chemischen Affinität verändern sich fast ins Unendliche mit den Körpern, und die hinzugefügte Wirkung der Wärme auf die chemische Affinität muss nothwendig theilnehmen an diesen Veränderungen. Die chemische Action geschieht oft, ohne dass ein Strom erzeugt wird, und wohl bekannt ist, dass in fast jeder *Volta'schen* Kette die chemische Kraft als zerfällt angesehen werden muss, in eine, die örtlich ist, und in eine andere, die Strom ist. Nun unterstützt Wärme die örtliche Wirkung sehr, und zuweilen, ohne dass dabei die Intensität der chemischen Verwandtschaft sehr erhöht zu werden scheint, während wir in andern Fällen aus den chemischen Erscheinungen gewiss sind, dass sie auf die Intensität der Kraft einwirkt. Der electriche Strom wird jedoch nicht durch den Betrag der stattfindenden Wirkung bestimmt, sondern durch die Intensität der betreffenden Affinitäten. Und so können leicht Fälle gebildet werden, wo das Metall, welches den schwächern Betrag von Wirkung ausübt, dessungeachtet das $+$ Metall in der *Volta'schen* Kette ist.

Es würde zu weit führen, jeden einzelnen Satz in diesem § kritisch zu beleuchten, aber bei dem ersten Anblicke drängt es sich auf, dass *Faraday* den verschiedenen Umständen, die allerdings die Stärke des Stroms bestimmen, und die von der Affinität ganz unabhängig sind, Umstände, welche vorzüglich durch *Ohm* so schön aufgeklärt worden sind, und die sich im Allgemeinen auf Leitungsverhältnisse reduciren lassen, ganz willkürlich eine vollkommen dunkel bleibende Intensität der Affinität substituirt hat, die, ihm zufolge, gleichsam identisch mit electrischem Strom ist und doch wieder keine Affinität sein soll, da sie nicht durch diejenige Wirkung sich kund thut, an der wir sie allein erkennen und durch deren Betrag wir sie messen, nämlich materielle Veränderung, Verbindung der entgegengesetzten Atome, Verbindung der Metalle mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod u. s. w. Bei unveränderten Leitungsverhältnissen muss daher nothwendig im Sinne einer ächten chemischen Theorie die Stärke der Electricitätserregung und die davon abhängige Richtung des Stroms durchaus im Verhältnisse mit der Stärke des chemischen Processes stehen, und derjenige Betrag derselben, den *Faraday* als Strom von der sogenannten örtlichen Wirkung unterscheidet, muss sich doch auch immer nur nach der Stärke des chemischen Processes richten, der im Sinne dieser Theorie die Electricität erzeugt, nur dass die Bestandtheile der durch die chemische Action stattfindenden Zersetzungen des Wassers einer Wasserstoffsäure u. s. w. an den entgegengesetzten Polen auftreten. Ganz anders würde sich die Sache verhalten, wenn *Faraday* für die einzelnen Fälle nachgewiesen hätte, dass die chemische Action nicht im Verhältnisse mit der Zunahme der Wärme zunehme, vielmehr einem gewissen Gesetze gemäss abnehme; diesen Beweis ist er aber schuldig geblieben, und für die angegebenen Fälle möchte er wenigstens nicht zu führen sein.

§ 10.

Beleuchtung der Versuche mit Ketten bei Anwendung eines und desselben Electrolyten, aber von verschiedenen Graden der Verdünnung an den Berührungsstellen mit den starren Erregern. Widersprüche mit der chemischen Theorie.

Eine neue Reihe von Versuchen betrifft die Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft, § 1969, Seite 479 und folgende, wobei bald Drähte von gleichem Metalle, bald von verschiedenen Metallen in demselben Electrolyten von verschiedenen Graden von Verdünnung mit einander combinirt wurden, Versuche, welche an die zahlreiche Reihe ähnlicher von *Ritter* angestellter Versuche über das Verhalten von Zinnstangen in Auflösungen von Chlorzinn von verschiedenen Graden der Verdünnung und verschiedenen Graden des Ueberschusses von Säure erinnern. Alle Erscheinungen, die diese Versuche geben, lassen sich auf das Genügendste aus der Contacttheorie erklären, während sie mit der chemischen Theorie nicht immer im Einklange stehen, wie wir im Einzelnen nachweisen werden. Was nämlich die Versuche in concentrirter und verdünnter Salpetersäure betrifft, wo Silber, Eisen, Blei, Zinn, Cadmium, Zink angewandt wurden, so verhielten sich Silber, Eisen u. s. w. + in der schwächeren Säure, mit dem bemerkenswerthen Umstande, dass das Silber sich hierbei sehr veränderlich zeigte, indem nach einiger Zeit der Strom sich plötzlich umkehrte, so dass der Draht in der starken Säure + wird, welcher Zustand wieder in den früheren zurückgeht, und der Draht in der schwachen Säure wieder + auftritt. Mit Zinn, Cadmium, Zink tritt rasch eine heftige Wirkung ein, die Alles durcheinander mischt. Bei Anwendung einer zweischenkligen Röhre, in welcher der horizontale Theil die concentrirte Salpetersäure enthielt und in den vertikalen Schenkeln auf jeder Seite eine gleichverdünnte

Säure sich befand, zeigten zwei Drähte von demselben Metall, und zwar am entschiedensten Drähte von Kupfer, Eisen und Blei, keinen Strom, wenn sie in die verdünnte Säure tauchten; der Strom trat aber jedesmal ein, wenn der Draht auf der einen oder andern Seite hinabgelassen, oder wenn er sich auf der einen oder andern Seite in der concentrirten Säure befand, auf der einen oder andern Seite in die Verdünnte hinaufgezogen wurde, und zwar zeigte in allen diesen Fällen der Strom eine Richtung, welcher gemäss der Metalldraht in der verdünnten Säure $+$ sein musste. Diese Erscheinungen erklären sich vollkommen und einfach, der Contacttheorie gemäss, daraus, dass die concentrirte Salpetersäure, meinen Versuchen zufolge, das Metall viel stärker durch Contact $+$ macht, als die schwache Säure, und daher der Strom, mit diesem Uebergewicht von der starken Säure aus, von dem Metall in der starken nach dem Metall in der schwachen Säure gehen, und dieses also $+$ auftreten musste. Da aber mehrere von den angeführten Metallen sich nicht wie das Eisen passiv in der concentrirten Säure verhalten, sondern vielmehr von derselben stärker, als von der schwachen angegriffen werden, so hätten diese Metalle sich, der chemischen Theorie zufolge, vielmehr $+$ verhalten müssen, und es liegt daher in den angeführten Erscheinungen ein Widerspruch mit derselben. Auch stimmen (§ 1981, Seite 483) die Resultate, dass Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium, Zink in der starken Aetzkallilauge gegen dasselbe Metall in der schwachen sich stets stark $+$ verhielten, mit den Contactverhältnissen vollkommen überein, da diese Metalle, insbesondere das Zinn und Zink, die starke Aetzkallilauge stark $+$ machen, und folglich der Strom von ihnen aus durch die starke Aetzkallilauge nach der schwachen gehen, d. h. sich gegen das Metall in der schwachen Lauge $+$ verhalten mussten. Wenn *Faraday* in den beiden §§ 1984 und 1985 der Contacttheorie den Vorwurf macht, dass sie, um die Erscheinungen zu erklären,

für jeden besondern Electrolyten besondere Contactverhältnisse im Verhältniss der Concentration und Verdünnung des ersteren annehmen müsse, so ist dies keine willkührliche Annahme, sondern die Thatsachen dringen dieselbe auf; aus diesem folgt eben als nothwendiges Resultat, dass die concentrirten und verdünnten Säuren sich auf eine entgegengesetzte Weise verhalten, als die concentrirten und verdünnten Auflösungen der Alkalien, indem die concentrirte Säure ein Metall in demselben Verhältniss stärker $+$ macht, als die verdünnte, in welchem eine concentrirte Kalilösung dasselbe stärker $-$ erregt, d. h. mit demselben stärker $+$ wird, als die verdünnte. Hieraus erklärt sich sehr genügend, wie Eisen und Silber in der verdünnten Salpetersäure sich gegen dieselben in concentrirter Salpetersäure $+$ verhält, da, wie bereits bemerkt, die concentrirte Säure diese Metalle viel stärker $+$ macht, als die verdünnte, folglich der Strom von der concentrirten Säure durch das Silber, und respective das Eisen, nach dem Silber und respective dem Eisen in der verdünnten Säure, von welchem ein schwächerer Strom nach eben diesem Metall entgegenwirkt, gerichtet sein muss; für eben diese Metalle muss aber natürlich das Verhältniss der Concentration und Verdünnung bei Kalilaugen ein entgegengesetztes Resultat geben, da mit der Concentration die electromotorische Thätigkeit in der entgegengesetzten Richtung, nämlich von dem Metall nach dem Kali, zunimmt, und folglich der Strom nothwendig von dem Metall in der verdünnten Lösung, von dem aus ein schwächerer Strom entgegenwirkt, nach dem Metall in der concentrirten Lösung gerichtet sein, d. h. dieses Metall nun $+$ auftreten muss. Die Schwierigkeit (§ 1986), welche das abwechselnd entgegengesetzte Verhalten schwacher und starker Salpetersäure gegen Kupfer und Blei darbietet, findet für beide Theorien gleichmässig Statt, und die chemische Theorie wird dadurch so lange nicht gerechtfertigt, so lange nicht der Einfluss der verschiedenen Verdünnung auf den

Grad der Affinität, womit die Säure auf das Metall wirkt, durch genaue Versuche ausgemittelt ist, was aber von *Faraday* nicht geschehen ist. Wir wollen bei dieser Gelegenheit daran erinnern, dass bei manchen Verhältnissen eine Zunahme und Abnahme einer einwirkenden Ursache nicht eine gleichmässige Zunahme und Abnahme der davon abhängigen Veränderung bewirkt, was sich nur so erklären lässt, dass eine solche Veränderung nicht ein einfacher Effect der wirkenden Ursache ist, wodurch vielleicht zweierlei Veränderungen in entgegengesetzter Richtung bewirkt werden können, so dass der zunehmende Ausschlag der einen durch die Abnahme der andern, die nach einem andern Gesetze stattfindet, auf Null zurückgebracht und sogar dann in die entgegengesetzte ausschlagen kann. So ist es bekannt genug, dass die Wärme, von Null ausgegangen, das Wasser erst verdichtet, welche Verdichtung allmählig geringer wird, bis sie endlich bei 4° C. ein Null erreicht, welches der Zustand der grössten Verdichtung ist, von wo aus dann die Ausdehnung beginnt, die dann fortschreitet, bis es einen Zustand des Wasserdampfes giebt, wo diese Ausdehnung abermals aufhört und eine Verdichtung einzutreten scheint. So hat man beim Wismuth, so wie bei einigen Verbindungen desselben mit andern Metallen, mit Zunahme der Wärme eine Abwechselung von Ausdehnung und Zusammenziehung beobachtet; so nimmt das Leitungsvermögen der Schwefelsäure für Electricität von ihrem Zustande als trockene Schwefelsäure, in welchem sie sich als ein vollkommener Isolator verhält, beim Zusatze von Wasser allmählig zu, bis dasselbe, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, bei weiterer Verdünnung wieder abnimmt. Ich entlehne aus *Paulsen's* Abhandlung hier noch einige Versuche über das Verhalten eines und desselben Metalls in demselben Electrolyten, namentlich in derselben Säure von verschiedener Concentration, deren Resultate er auch ganz richtig als der chemischen Theorie entgegenstehend geltend macht, wobei

ich jedoch bemerke, dass die, der Beschreibung dieser Versuche vorangehende Bemerkung, dass die Metalle in der verdünnten Säure stärker + erregt werden, als in der concentrirten, und dass sogar Eisen in der concentrirten Salpetersäure —, in verdünnter + auftrete, auf einem Irrthume beruht, indem gerade umgekehrt die sehr concentrirten Säuren, namentlich Salpetersäure und Schwefelsäure die verschiedenen Metalle sehr stark + erregen, welche in sehr verdünnter Säure vielmehr — werden. Zink in Schwefelsäure von 1,112 war stark + gegen Zink in concentrirter Säure von 1,348, ungeachtet das Zink in letzterer viel stärker angegriffen wurde. (Was mit den Contactverhältnissen sehr wohl übereinstimmt, da das Zink in der concentrirten Säure viel stärker + wird, als in der verdünnten, also der Strom von ersterem nach dem letzteren gerichtet sein muss, womit dieses dann + auftritt. Eisen in verschieden concentrirten Schwefelsäuren von 1,27 und 1,34 war — gegen Eisen in Schwefelsäure von 1,112, ungeachtet es in ersteren stärker angegriffen wurde. Aus demselben Grunde wie beim Zink.)

Blei in concentrirter Salzsäure war + gegen Blei in verdünnter, und als diese erwärmt wurde, verstärkte sich der Strom, ungeachtet er nach der chemischen Theorie hätte abnehmen müssen, weil das stärker gewordene Streben nach + Strom auf Seiten der nun stärker gewordenen chemischen Action den Strom von der entgegengesetzten Seite hätte vermindern sollen. Uebrigens muss hier noch bemerkt werden, dass die Contactwirkung auch der starken Salzsäure mit den Metallen, meinen Versuchen zufolge, *Pogg.* 51, Seite 200, überhaupt nur schwach ist, und daher die Differenz der Contactwirkungen mit verschiedenen Verdünnungen nicht leicht ausgemittelt werden kann.

Zinn in starker Salzsäure war + gegen Zinn in schwacher Salzsäure mit einer Ablenkung von 65°, und als die schwache Säure erwärmt und der chemische Angriff

dadurch verstärkt wurde, nahm die Ablenkung auf 80° zu. (Was ebenfalls offenbar der chemischen Theorie widerspricht.)

Was das Verhalten der verschiedenen Metalle, jedes einzeln für sich, in Form von Drähten und Stangen in concentrirter und verdünnter Schwefelsäure betrifft, so fand *Faraday*, indem er bald concentrirte, bald schwächer verdünnte Schwefelsäure aus einem Vol. concentrirter und zwei Vol. Wasser, und sehr stark verdünnte aus einem Vol. concentrirter und 20 Vol. Wasser, die wir mit den Buchstaben E, F und G bezeichnen wollen, anwandte und die verschiedenen Metalle in denselben prüfte, Kupfer und Blei in F — gegen dasselbe Metall in E und G, Zinn + in E gegen das Zinn in F und G, und Zinn in F + gegen Zinn in G; dagegen Eisen in E — gegen Eisen in F und G, und in F — gegen das in G. In Rücksicht auf diese Resultate bemerke ich, dass sie für die chemische Theorie dieselben Räthsel aufstellen wie für die Contacttheorie, und ich beziehe mich in Betreff der abwechselnden Wirkung der Verdünnungen auf ein und dasselbe Metall auf die schon oben gemachte Bemerkung über ähnliche Abwechselungen in andern Gebieten von Erscheinungen; indessen bot sich in meinen Versuchen ein Resultat dar, das mit der chemischen Theorie auf keine Weise in Uebereinstimmung zu bringen ist, und über das *Faraday* hinweggeht, ohne sich darüber näher zu erklären. Er äussert sich nämlich folgendermassen § 1988: „Zuletzt gebrauchte ich Platindrähte in allen diesen Fällen, um die aus der Verbindung der Säure mit dem Wasser entspringende Störung zu vermeiden, allein die Resultate waren dann sogleich Null, zeigend, dass die Resultate nicht so erklärt werden konnten.“ Soll dieser Versuch so gedeutet werden, dass Platin in concentrirter und verdünnter Säure keine Wirkung gab, so widerspricht diesem unser eigener Versuch, indem bei Eintauchung zweier Platindrähte in concentrirte und verdünnte Schwefelsäure sich wirklich ein Strom zeigte, wobei das Platin in der

schwachen Säure sich + verhielt, was mit der Contacttheorie aufs Vollkommenste übereinstimmt, indem Platin von concentrirter Säure viel stärker + wird, als von verdünnter, der Strom demnach von der concentrirten Säure zum Platin seine Richtung nach dem Platin in der verdünnten Säure hatte, welches demnach + auftreten musste, während hier an eine primäre chemische Wirkung nicht zu denken war. Noch bemerke ich, dass in unsern Versuchen Blei, in concentrirter und verdünnter Säure geprüft, nur einen schwachen Strom gab, mit + Auftreten des Bleis in der verdünnten, was sich gleichfalls wohl erklärt aus der stärkeren + Contacterregung des Bleis in der concentrirten Säure, welche einen Strom nach dem Blei in der verdünnten Säure bestimmen musste, während man nach der chemischen Theorie das entgegengesetzte Verhalten vorauszusetzen hätte. Dagegen verhielt sich allerdings das Zinn in der concentrirten Schwefelsäure + gegen das Zinn in der verdünnten, was mit der Contacttheorie gleichfalls wohl übereinstimmt, da Zinn sowohl in der verdünnten als in der concentrirten Säure sich — verhielt, jedoch in der concentrirten nur schwach, in der verdünnten stärker, woraus demnach denn eine umgekehrte Richtung des Stroms von der verdünnten nach der concentrirten Säure erfolgen musste. (Vergleiche Revision Seite 55.) Zink verhielt sich in verdünnter Schwefelsäure stark + gegen Zink in concentrirter, eine Erscheinung, die sich aus der reichlichen Entwicklung des Wasserstoffgases an dem Zink in der verdünnten Säure erklärt, welches bekanntlich in Berührung mit dem Zink stark + wird, d. h. einen Strom in dieser Richtung bestimmt, oder was dasselbe ist, es scheinbar + auftreten lässt.

Die Versuche, dass verschiedene Metalle (§ 1995), namentlich Kadmium, Eisen und Zinn, Zinn gegen Eisen, Kupfer und Silber, und Eisen gegen Kupfer und Silber, ob sie in starker oder schwacher Kalilauge, in schwacher oder starker Salpetersäure auf die eine oder die

entgegengesetzte Art combinirt wurden, der Strom die gleiche Richtung beibehielt und nur in der Stärke modificirt wurde, beweist nur, dass das electromotorische Verhalten der beiden Metalle gegen einander das Uebergewicht behauptete über den Unterschied ihrer Contactwirkungen in den beiden Flüssigkeiten, was für die angeführten Metalle nichts Auffallendes hat, da ihre Contactwirkungen mit diesen Flüssigkeiten nur einen kleinen Unterschied zeigen, dagegen ihre electromotorische Wirkung auf einander eine ziemlich starke ist. Der Versuch, dass Eisen in starker Säure nur schwach $+$ war gegen Silber in schwacher Säure, dagegen umgekehrt Eisen in schwacher Säure stark $+$ war gegen Silber in concentrirter Säure, stimmt mit der Contacttheorie vollkommen überein, da in dem letzteren Falle der starke Strom, der von der concentrirten Säure zum Silber übergeht, zu demjenigen hinzukommt, welcher von dem Silber nach dem Eisen gerichtet ist, während nur ein schwacher Strom von der Säure nach dem Eisen entgegenwirkt, umgekehrt aber, wenn das Eisen sich in der starken Säure befand, der stärkere Strom von der concentrirten Säure nach dem Eisen eine entgegengesetzte Richtung hatte von demjenigen des Silbers nach dem Eisen, in welchem Falle also statt einer Summe nur eine Differenz electromotorischer Kräfte wirkte, und folglich das Eisen nur schwach $+$ auftreten konnte. Ebenso stimmt mit der Contacttheorie das allgemeine Resultat überein, dass das sogenannte positivste Metall am positivsten war in schwacher Säure mit dem negativsten in starker, was wenigstens für diejenigen $+$ Metalle, welche von der starken Säure mehr angegriffen werden, als von der schwachen, in der chemischen Theorie keine befriedigende Erklärung findet. Der Umstand (§ 1996), dass alle Metalle, auch die negativen, gegen die sehr positiven sich doch $+$ verhielten, wenn letztere in starke Salpetersäure eingetaucht waren, erstere dagegen in schwache, erklärt sich vollkommen aus dem Umstande, dass die concentrirte

Salpetersäure die Eigenschaft hat, alle Metalle stark $+$ zu machen (mit Ausnahme des Zinks) und also den electrischen Strom von ihnen aus nach den Metallen in der schwachen Säure zu bewegen. Was noch unsere eignen Versuche betrifft über das Verhalten des Zinks mit verschiedenen andern Metallen in concentrirter und verdünnter Salpetersäure, so zeigte, wenn Zink in concentrirter, Eisen in verdünnter Salpetersäure sich befand, ersteres sich stark $+$, ferner Zink mit Blei, ersteres in concentrirter, letzteres in verdünnter, das Zink gleichfalls $+$, und endlich Zink in concentrirter und Zinn in schwacher, Zink gleichfalls stark $+$, und in allen diesen Fällen war der Strom sehr stark. Wenn auch die chemische Theorie dieses Verhalten wohl erklären kann, indem der Angriff auf das Zink sehr stark war, so stimmt es eben so vollkommen mit der Contacttheorie überein, da bekanntlich alle diese Metalle eine starke electromotorische Kraft auf das Zink ausüben, welche den Strom von ihnen aus nach dem Zink bewegt, wozu noch auf eine höchst merkwürdige Weise die Contactwirkung des Zinks mit der concentrirten Salpetersäure hinzukommt, mit welcher es, als Ausnahme von den übrigen Metallen, — wird, und also schon für sich allein einen Strom nach der concentrirten Salpetersäure bestimmt, welcher zu demjenigen von dem — Metall aus noch hinzukommt und ihn folglich verstärkt.

Als fernere Beweise gegen die chemische Theorie und für die Contacttheorie verdienen hier noch einige Versuche *Paulsen's* über das Verhalten eines und desselben Metalls in Drähten angewandt, so wie auch mit zweierlei Metallen in derselben Säure von verschiedenen Graden der Concentration und von verschiedener Wärme angeführt zu werden. Eine Kette von Platin und Silber in Schwefelsäure zeigte einen Strom, wobei sich das Platin — verhielt, ungeachtet diese Säure, unabhängig von einer geschlossenen Kette, auf keines der Metalle eine chemische Einwirkung

äusserte. Dass hiebei bei Erwärmung der Säure auf Seiten des Platins bei unveränderter Richtung der Strom zunahm, erklärt sich vollkommen durch Verminderung des Uebergangswiderstandes, der auf Seiten des — Metalls und insbesondere des Platins, immer am grössten ist, und die chemische Theorie kann für diesen Erfolg keinen Erklärungsgrund angeben.

Dass der Strom, den Platindrähte in einer Schwefelkaliumauflösung geben, wenn diese auf der einen Seite erwärmt wurde, nicht, wie *Faraday* will, vom Zutritt der Luft herrührte, bewies der Versuch, dass wenn eine Schichte Oel auf die Flüssigkeit gegossen und die Luft ausgeschlossen wurde, der Erfolg derselbe blieb; denn hätte hier der Luftzutritt den Erfolg bestimmt, so hätte das kalte Platin + sein müssen, wovon das Gegentheil der Fall war; es scheint sich vielmehr dieser Erfolg genügend aus dem allgemeinen Gesetz der Contactwirkung zu erklären, dass durch Erwärmung der electrische Spannungsunterschied zwischen zwei heterogenen Körpern zunimmt, das Platin auf der warmen Seite also mit dem Schwefelkalium stärker —, letzteres stärker + wurde, demnach eine stärkere electromotorische Kraft in der Richtung von dem Platin nach dem Schwefelkalium auftrat, und folglich das Uebergewicht über die electromotorische Kraft des kalten Platins mit dem kalten Schwefelkalium hatte, wodurch also nun ein Strom von dem warmen Platin durch die Schwefelkaliumlösung nach dem kalten Platin eingeleitet wurde, d. h. ersteres scheinbar + auftrat. Auf ähnliche Weise erklärt sich das negative Verhalten des Platins in der warmen concentrirten Schwefelsäure gegen das Platin in der kalten, da, meinen Versuchen zufolge, das Platin in der Berührung mit der concentrirten Schwefelsäure + wird, der Strom also von letzterem nach ersterem gerichtet ist, und durch die Erwärmung wegen der Zunahme des Spannungsunterschiedes ein Uebergewicht über den entgegengesetzten Strom des Platins von der kalten Schwefelsäure

aus erhält, wovon die natürliche Folge, dass das warme Platin — auftritt. Die chemische Theorie kann für diesen Erfolg keinen Grund angeben, da auch die heisseste Schwefelsäure keine chemische Wirkung auf das Platin ausübt, und, wenn man auch eine solche annehmen wollte, der Erfolg gerade der entgegengesetzte hätte sein müssen; dieselbe Erklärung gilt auch für den gleichen Erfolg mit zwei Kupferdrähten in warmer concentrirter und in kalter concentrirter Schwefelsäure, indem, meinen Versuchen zufolge, auch das Kupfer mit der concentrirten Säure + wird. Auch für diesen Erfolg kann die chemische Theorie keinen Erklärungsgrund geben. Dass übrigens die Kupferkette sich viel wirksamer zeigt als die Platinkette, erklärt sich aus dem besseren electrischen Leistungsvermögen des Kupfers und daraus, dass der Uebergangswiderstand desselben geringer ist als der des Platins. In erwärmter Kalilauge war das Zinn und Blei + gegen dasselbe in kalter; auch dieser entgegengesetzte Erfolg erklärt sich auf das Befriedigendste aus der Contacttheorie, wenn man sich erinnert, dass diese Metalle mit der Kalilauge — wurden, d. h. der Strom von ihnen aus nach dieser gerichtet ist und an Stärke zunimmt wegen der Zunahme des Spannungsunterschiedes durch Erwärmung. Eben so wenig ist mit der chemischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen, dass weiches Eisen in warmer verdünnter Schwefelsäure sich — verhielt gegen das in kalter, ungeachtet der chemische Angriff in der warmen viel stärker war. Eben so einfach aus der Contacttheorie erklärt sich das + Verhalten des Bleis und Zinns in der warmen verdünnten Schwefelsäure gegen die gleichen Metalle in der kalten, da diese Metalle sich mit der verdünnten Säure vielmehr — verhalten, der Strom also von ihnen aus nach der Säure geht, und nach dem allgemeinen Gesetz der Zunahme des Spannungsunterschiedes durch Erwärmung dasselbe das Uebergewicht über den entgegengesetzten Strom auf der kalten Seite erhalten musste, diese Metalle also in der

warmen Säure + auftreten mussten, ohne dass man gezwungen ist, diesen Erfolg von einer stärkern chemischen Einwirkung auf dieser Seite abzuleiten; dasselbe gilt zur Erklärung des + Verhaltens des Zinns, Bleis und Kupfers in der warmen Salzsäure gegen dieselben Metalle in der kalten. In warmer Salpetersäure von 1,11 war warmes Kupfer — gegen kaltes, obgleich es stärker angegriffen wurde, auch warmes Blei und Zinn — gegen kaltes, was doch offenbar gegen die chemische Theorie spricht. Ich füge noch diejenigen Versuche hinzu, in welchen *Paulsen* abweichende Resultate von *Faraday* bei Anwendung von Ketten von heterogenen Metallen in demselben Electrolyten auf der einen Seite erwärmt, auf der andern Seite kalt erhielt, in welchen Versuchen er namentlich keine solche Umkehrung des Stromes mit der Erwärmung, wie *Faraday* sie behauptet, beobachten konnte, Versuche, in welchen der Erfolg vorzugsweise von dem electromotorischen Verhalten der Metalle gegen einander abhing.

Eisen und Zinn Draht in verdünnter Schwefelsäure von 1,340, Eisen in die warme, Zinn in die kalte; Eisen war — ungeachtet der Angriff auf das Eisen sehr stark, auf das Zinn beinahe Null war; Eisen kalt, Zinn warm, war die Ablenkung noch stärker, Eisen noch —, ungeachtet dieses stärker angegriffen wurde, Blei kalt, Eisen warm, dieses —, ungeachtet das Eisen stark und Blei gar nicht angegriffen wurde. Warmes Zinn und Blei verhielten sich noch + gegen kaltes Eisen, ungeachtet auch dieses allein angegriffen wurde; eine umhüllende Schichte konnte an diesen verschiedenen Erfolgen keinen Antheil haben, da im ersten Augenblicke des Eintauchens die Wirkung eintrat und sich constant verhielt, wenn auch die Drähte in eine rotirende Bewegung versetzt wurden. Zinn in der warmen Aetzkalklösung war stark + gegen Blei in der kalten, Blei in der warmen war — gegen Zinn in der kalten, Erfolge, die sich auf das Genügendste durch die viel stärkere

+ Erregung des Aetzkalis durch das Zinn als durch das Blei, gegen welche die schwache electromotorische Kraft des Zinns gegen das Blei in den Hintergrund tritt, erklären. Der Versuch, dass bei Zink und Cadmium in starker Salpetersäure das Cadmium sehr stark + war gegen Zink, dagegen in verdünnter Salpetersäure das Zink sehr stark + war gegen das Cadmium, lässt wenigstens aus der chemischen Theorie keine Erklärung zu, da sowohl von concentrirter, als von verdünnter Salpetersäure das Zink nach seiner grössern Anziehung, zum Sauerstoff stärker angegriffen wird als das Cadmium, während sich aus der Contactwirkung dieses Verhalten eher begreifen lässt, da diese auf keine Weise mit dem chemischen Verhalten im Verhältnisse steht, indem z. B. das Zink in der concentrirten Salpetersäure schwach — wird, während der nicht angegriffene Stahl eine starke + Erregung zeigt. Vergleiche *Pogg. Annal.* Bd. 51. Seite 200. Nach der chemischen Theorie sollte in dem § 2008 mit Platin in einer concentrirten und verdünnten Schwefelkaliumlösung gar keine Wirkung stattgefunden haben, da ja gerade *Faraday* selbst die Unwirksamkeit einer Kette aus Platin und Eisen in einer Schwefelkaliumlösung als ein Hauptargument gegen die Contacttheorie aufgestellt hat. Es fand jedoch ein, wenn gleich schwacher Strom Statt, und das Platin in der concentrirten Lösung war ganz der Contacttheorie gemäss +. Dass es sich auch mit Eisen in verdünnter Lösung + verhielt, ist in eben so gutem Einklange mit der Contacttheorie, da das Platin das Schwefelkalium in so hohem Grade + erregt, und eben darum einen Strom von dem Platin nach dem letzteren bestimmt, welcher das Uebergewicht hat über den Strom von dem Platin nach dem Eisen plus dem sehr schwachen Strom von dem Eisen nach dem Schwefelkalium.

§ 11.

Beleuchtung fernerer Einwürfe *Faraday's* gegen die Contacttheorie. Es streitet nicht gegen dieselbe, dass die Erreger der ersten Classe, mit jedem einzelnen Electrolyten zur Kette geschlossen, für jeden gleichsam eine besondere Spannungsreihe bilden.

Die Schwierigkeit, welche *Faraday* § 2014 in dem Verhalten zweier Metalle in den verschiedenen, von ihm untersuchten Flüssigkeiten § 2012 gegen die Contacttheorie findet, fällt weg, sobald man auf das Verhalten jedes einzelnen Metalls gegen jede einzelne dieser Flüssigkeiten Rücksicht nimmt, ein Verhalten, welches *Faraday* zu prüfen mit Unrecht unterlassen hat. Der Einwurf, welchen *Faraday* aus dem Versuch § 2017 Seite 548 hernimmt, beruht offenbar auf einem Irrthum, indem in demselben allerdings die Contactwirkung zwischen dem Zink und dem Platindraht, auf den er gar nicht Rücksicht nahm, in Anschlag zu bringen ist, wie ich in meiner Revision bereits nachgewiesen habe. Dass der Contact zweier Metalle, § 2020, nicht nothwendig sei, um einen starken electricischen Strom zu erregen, folgt schon von selbst aus den starken Electricitätserregungen, welche von der Berührung mehrerer Flüssigkeiten mit verschiedenen Metallen abhängen, Erregungen, welche selbst die electromotorische Kraft sehr different Metalle mit einander, z. B. des Kupfers und Zinks, übertreffen, wie z. B. die Contactwirkung des Schwefelkaliums mit den — Metallen, der concentrirten Kalilauge mit den + Metallen, der concentrirten Salpetersäure mit den — Metallen u. s. w., und alle die von *Faraday* hier angeführten Fälle, wo starke Ströme ohne Berührung der Metalle mit einander, bloss in Folge der Berührung mit den Flüssigkeiten stattfinden, beweisen nichts, wobei jedoch zu bemerken, dass *Faraday* die Wirkung der Enden

des Galvanometers, wovon doch immer das eine mit einem Metall in Berührung kam, ausser Acht lässt. Die Fälle von Ketten, § 2025—2029, aus *Volta*'schen Batterien, deren Elemente aus Einer Säure, aber von verschiedener Verdünnung und einem Metall bestehen, beweisen nicht mehr, als was schon bei den einzelnen Ketten dieser Art angeführt worden ist.

Die später von *Faraday* § 2035 angeführten Erscheinungen, die hier, zu Gunsten der chemischen Theorie, durch Einhüllung mit einer Schichte der im Anfange des Versuchs in der Säure erfolgten Auflösung des Metalls angeführt wurden, lassen sich im Sinne der Contactwirkung durch Veränderung der Contactwirkung mit der umhüllenden Schichte erklären. Ich erinnere in dieser Hinsicht an das von mir, Bd. LI. Seite 199, angeführte Verhalten des Zinks in concentrirter Schwefelsäure, welches sich bei der ersten Eintauchung unter anfänglicher Contactwirkung mit dieser Säure + verhielt, dann aber — auftrat und beharrlich sich so verhielt, indem nun an die Stelle der ersten Contactwirkung diejenige mit der entstandenen schwefelsauren Zinkauflösung trat, gegen welche, wie meine mit dieser besonders angestellten Versuche Seite 207 lehren, sich alle Metalle, mit Ausnahme des Antimons, und namentlich auch das Zink — verhalten.

§ 12.

Die sogenannte *Becquerel'sche Kette*. Irrthümliche Missdeutung ihrer Erscheinungen nach der chemischen Theorie und siegreicher Beweis aus derselben für die Contacttheorie.

Nunmehr kommt *Faraday* zu einer Betrachtung über die Hinlänglichkeit der chemischen Action als Quelle der Electricität und stellt an die Spitze seines Beweises, dass

chemische Action Electricität erzeuge, die Bemerkung § 2030, dass dies durch die *Becquerel'sche* Kette hinlänglich bewiesen werde. Wenn es aber irgend einen schlagenden Beweis für die Richtigkeit der Contacttheorie und dafür gibt, dass auch die stärkste chemische Action an und für sich auf jeden Fall nur einen sehr geringen Beitrag zur Quelle der Electricität liefere, und dieser sogar als Null erscheint, wenn man als allgemeinen Grundsatz aufstellt, dass bei jeder Berührung zweier heterogener Körper, mögen dieselben nun chemisch auf einander wirken oder nicht, das electrische Gleichgewicht gestört und eben damit der Grund zu einem electrischen Strome gelegt wird, und in Folge davon die schwache electrische Wirkung, welche entgegengesetzte und deswegen stark auf einander wirkende chemisch thätige Flüssigkeiten zeigen, nicht ihrer chemischen Action, sondern bloss ihrer Contactwirkung zuzuschreiben sei, so beweisen dies am deutlichsten die Erscheinungen dieser Kette.

Das Verdienst einer genauen Prüfung der *Becquerel'schen* Kette und der dadurch angeblich begründeten angeführten Beweisführung hat sich *Fechner* durch seinen Aufsatz über die *Becquerel'sche* Kette und die Electricitätserregung durch gegenseitige Berührung von Flüssigkeiten im Allgemeinen in dem Bande XLVIII von *Pogg. Annalen* erworben. Es ist in diesem Aufsatz durch ganz entscheidende Versuche nachgewiesen, dass wenn auch gleich nicht geleugnet werden kann, dass jene beider kräftigen Flüssigkeiten, Salpetersäure und Kali, welche der Construction der *Becquerel'schen* Kette zum Grunde liegen, in ihrer Berührung mit einander, mit welcher allerdings eine chemische Wirkung zugleich gegeben ist, wobei aber immer noch die Berührung als der chemischen Action vorangehend zugegeben werden muss, einen electrischen Strom geben, der Werth desselben aber, verglichen mit dem Betrage des Stromes, welcher einzig von der Berührung der Platinplatten

mit diesen beiden Flüssigkeiten ohne alle chemische Action abhängt, durch das Verhältniss der Zahlen 0,140 und 8,644 ausgedrückt werden kann. Dieses Resultat stimmt auf das Schönste mit den Ergebnissen des Contacts des Platins mit diesen beiden Flüssigkeiten überein, indem das Platin mit dem Kali stark —, dagegen mit der concentrirten Salpetersäure stark + wird, womit demnach ein sehr kräftiger Strom von der Salpetersäure durch das Platin nach dem Kali gegeben ist, womit auch der Ausschlag der *Becquerel'schen* Kette vollkommen übereinstimmt. — Damit fallen auch alle die Folgerungen aus den früheren Versuchen *Becquerel's* und *de la Rive's* über starke Ströme, welche im Augenblicke, da eine Kette geschlossen wurde, durch Berührung von Kali, kohlen saurem Kali, kohlen saurem Ammoniak u. s. w. mit Säuren, wovon jede einzeln mit Platin in Form eines Schälchens und einer Pincette in Verbindung standen, zur Begründung der chemischen Theorie über den Haufen, da in allen diesen Fällen der electriche Strom das Resultat einer entgegengesetzten, begreiflich von aller chemischen Wechselwirkung unabhängigen Contactwirkung des Platins mit diesen beiden Materien war. Um die Beweiskraft der *Becquerel'schen* Kette vollends zu vernichten, stellte *Paulsen* meiner Anleitung gemäss folgende entscheidende Versuche an, die Seite 423 der Abhandlung so beschrieben sind. In einen innern Thoncyylinder wurde concentrirte Salpetersäure gegossen, dieser in einen Thoncyylinder mit Salpeterauflösung hineingestellt, und dieser letztere in ein Gefäss mit Kalilauge, in welcher sich eine blank polirte Eisenplatte befand, die mit dem Platinüberzug des innern Thoncyinders, der folglich mit der Salpetersäure in Berührung sich befand (wo das Ganze eine Art von kleiner *Grove'schen* Kette darstellte), zur Kette unter Einschaltung des Galvanometers geschlossen wurde; an *Petrinas* Messapparat gab (*Holger's Zeitschrift für Physik* 6. Bd. 3. Heft Seite 167) diese Kette bei einem Abstände von einem halben Zoll eine Ablenkung

von 20°, und an einer Bussole unmittelbar geprüft von 19°, welche sich mehrere Stunden constant verhielt. Am Eisen hatte sich kein Sauerstoff entwickelt, und seine Oberfläche war rein und frei von Oxyd. Bei Anwendung einer amalgamirten Zinkplatte statt der Eisenplatte war die Ablenkung 48° mit Petrinas Apparat, mit der Bussole 42° constant, ganz entsprechend dem stärkeren electromotorischen Verhalten des Zinks, sowohl mit dem Platin, als mit der Kalilösung, die in gleichem Sinne wirkte. In diesem Versuche waren alle chemischen Wirkungen so vollkommen wie möglich ausgeschlossen, indem die Kalilauge weder auf das amalgamirte Zink, noch auf das Eisen, die Salpetersäure eben so wenig auf das Platin wirken, und die Wirkung der Salpetersäure auf das Kali durch die dazwischen liegende Salpeterlösung abgeschnitten war, zwischen welcher und der Salpetersäure auf der einen, und der Kalilösung auf der anderen Seite nach chemischen Grundsätzen keine Wirkung anzunehmen ist, und doch trat ein sehr merklicher Strom ein, wie er nur aus den electromotorischen Kräften des Contactes begreiflich ist. Die *Fechner'schen* Versuche über die von der Wirkung hydrogener Flüssigkeiten auf einander abhängigen Electricitätserregungen und der dadurch erzeugten electrischen Ströme liefern aber noch fernere Beweise wider die chemische Theorie, da weder die Stärke noch die Richtung des Stromes mit der Stärke und Richtung der chemischen Action übereinstimmt. So zeigte z. B. in der ersten Reihe von *Fechner's* Versuchen, Seite 250, Kali mit Salpetersäure eine bedeutend schwächere Wirkung als Kochsalz mit eben dieser Säure, ungeachtet es doch keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die chemische Action zwischen Kali und Salpetersäure stärker ist als zwischen Kochsalz und Salpetersäure. Dasselbe wird auch durch das Verhalten nach der zweiten Reihe bestätigt, welcher zufolge kohlen-saures Ammoniak mit Salpetersäure eine viel schwächere Wirkung gab, als Kochsalz mit eben dieser Säure; dasselbe

Resultat liefert auch die dritte Reihe, wo zwei Flüssigkeiten, für welche kaum eine wechselseitige chemische Action angenommen werden kann, nämlich Schwefelsäure mit Kupfervitriol und Glaubersalz, doch immer noch einen merklichen Ausschlag für die Magnetnadel gaben, der sogar stärker war als derjenige von Schwefelsäure mit kohlensaurem Ammoniak abhängige, wo doch eine viel stärkere chemische Action nicht abzuläugnen ist. Einen gar auffallenden Widerspruch gegen die Abhängigkeit der electricischen Ströme bei der Wirkung verschiedener Flüssigkeiten auf einander von ihrer wechselseitigen chemischen Action, liefert die zweite Abtheilung der 13ten Reihe, Seite 253, wo eine ganz ausserordentlich starke Wirkung zwischen Salpeter und Kochsalz stattfand. Wenn die angeführten Versuche zunächst nur die Stärke des Stromes betrafen, welcher allerdings nicht bloss von der electromotorischen Kraft, und also, mit der Sprache der chemischen Theorie zu reden, von der Stärke der chemischen Action, sondern zu gleicher Zeit auch von dem verschiedenen Leitungsvermögen der Flüssigkeiten abhängt, und insofern nicht an und für sich schon als Maassstab der ersteren betrachtet werden kann, so giebt die Richtung dieses Stromes einen ganz einfachen und entscheidenden Beweis gegen die chemische Theorie. Bei homogener Richtung der chemischen Thätigkeiten hat dieser Strom immer die gleiche Richtung, und, der chemischen Theorie zufolge, jedesmal von dem durch Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Schwefel chemisch erregten Metalle, nach der Flüssigkeit, welche durch eines dieser Elemente wirksam ist, seine Richtung. Da es nun keinem Zweifel unterworfen ist, dass die chemische Thätigkeit der Schwefelleber gegen den Kupfervitriol durchaus von derselben Art ist, wie die der Schwefelleber gegen den Zinkvitriol, so müsste, wenn der electricische Strom von dieser Thätigkeit abhinge, auch in beiden Fällen die Richtung des Stromes dieselbe sein. Aus der 16ten Reihe von *Fechner's* Versuchen, Seite 254, ergiebt sich aber

gerade das Gegentheil, indem denselben zufolge bei Kupfervitriol und Schwefelleber der Strom von jenem nach dieser geht, während bei Zinkvitriol und Schwefelleber die Richtung gerade die entgegengesetzte, von dieser zu jenem, ist. Dasselbe wird auch durch die Resultate nach der 17ten Reihe bestätigt, welchen zufolge die Ströme vom Kali, mit den beiden Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure erregt, gerade die entgegengesetzte Richtung mit einander hatten, nämlich von dem Kali nach der Salpetersäure, dagegen entgegengesetzt von der Schwefelsäure nach dem Kali, da doch bei der ganz gleichartigen Richtung der chemischen Thätigkeit in beiden Fällen auch die Richtung des Stromes, der chemischen Theorie zufolge, die gleiche hätte sein müssen. Dasselbe gilt auch in Beziehung auf die Richtung des Stromes, wenn Kali und Salzsäure auf einander wirken, indem der Strom nicht von dem Kali nach der Säure, sondern umgekehrt, von dieser nach dem Kali gerichtet ist. Der entscheidendste Versuch aber, womit *Fechner* die Reihe der mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellten Versuche gegen die Abhängigkeit der Ströme von irgend chemischen Actionen von Flüssigkeiten auf einander schliesst, der zugleich den Beweis liefert, wie schwach die Contactwirkung dieser Flüssigkeiten unter einander ist, ist derjenige, wo *Fechner* von zwei Platinplatten die eine in eine Kochsalzlösung, die andere in eine Kalilösung tauchte, und diese beiden Flüssigkeiten durch eine Röhre verband, in welcher die verschiedensten Flüssigkeiten sich befanden, deren chemische Action auf diese beiden Flüssigkeiten eben so verschieden sein, und sich also mit einander bald im Gleichgewicht halten, bald nach der einen oder nach der anderen Seite ein Uebergewicht geben mussten, der Strom doch immer ungestört mit bedeutender Stärke von dem Platin nach dem Kali und von diesem nach dem Kochsalz gerichtet war, wie aus der ziemlich starken + Erregung des Kalis durch das Platin und der äusserst schwachen eben desselben

Platins mit dem Kochsalz nothwendig folgen musste. Wenn *Fechner* bei Vergleichung seiner Versuche mit früheren keine so entschiedene Resultate gezogen hat, wie von uns hier geschehen ist, so können wir dieses nicht anders als zu weit getriebenen Bedenklichkeiten zuschreiben, in Rücksicht auf mögliche Veränderungen, welche die Oberfläche der Metalle auch in denjenigen Flüssigkeiten erleidet, die durchaus nicht chemisch auf sie einwirken. Jedenfalls stimmen die am Ende seiner Abhandlung mitgetheilten Versuche über das Verhalten von zwei Platinplatten in Salpetersäure und Kali, und über das Verhalten von Platin und Eisen in Kali, so wie über das Verhalten von Platin in Kali, und von Platin in Salpetersäure eingetaucht, und beide in Rücksicht auf ihr Verhalten, mit dem Condensator geprüft, vollkommen mit den von uns erhaltenen Resultaten überein.

§ 13.

Das Argument, welches *Faraday* von dem Verhalten der Hyperoxyde in der galvanischen Kette gegen die Contacttheorie geltend macht, zu Gunsten derselben widerlegt, und dieses Verhalten als ein Einwurf gegen die chemische Theorie nachgewiesen.

Faraday führt noch am Ende seines langen, scheinbar siegreichen Streites mit der Contacttheorie einige Erscheinungen an, zu deren Erklärung gerade die chemische Theorie zu einigen, unserem Dafürhalten nach, mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Annahmen gezwungen ist, während sie mit der Contacttheorie im vollkommenen Einklang stehen; wir meinen die Erscheinungen, welche das Hyperoxyd des Mangans und des Bleis zeigen. Die Deutung nämlich, der Negativität des Manganhyperoxyds mit dem Zink, nach *de la Rive*, ist ganz willkürlich, und die

Desoxydation, die, unabhängig von der geschlossenen Kette, nicht stattgefunden haben würde und nicht stattfindet, ist hier nicht Ursache, sondern Wirkung eines vom Contact der beiden starren Erreger abhängigen Stromes, da keine Thatsache so sicher ausgemittelt ist, als die starke — Erregung des Hyperoxyds des Mangans durch das Zink, auch ohne alle Mitwirkung einer chemischwirkenden Thätigkeit. Der Versuch, dass Bleihyperoxyd (§ 2045) mit Platin in gewöhnlicher Salpetersäure — wird und einen starken Strom giebt, lässt sich nach der chemischen Theorie durchaus nicht erklären, da nach der von *Faraday* beschriebenen Bereitungsart dieses Hyperoxyds die Salpetersäure gänzlich aufgehört hatte, auf dasselbe einzuwirken. Das Resultat, welches *Faraday*, § 2043, mit dem Bleihyperoxyd in Salpetersäure erhielt, steht doch in offenbarem Widerspruche mit seiner früheren Angabe über die Bereitungsart des Bleihyperoxyds, nach § 1822; wir fanden in unsern Versuchen, dass gut bereitetes Hyperoxyd in Salpetersäure unauflöslich ist. Wenn also in einer geschlossenen Kette, aus einer Platinplatte und einer mit Bleihyperoxyd vollkommen überzogenen gleichen Platte in Salpetersäure, sich Blei in letzterer aufgelöst zeigt, so kann dies nur die Folge der Desoxydation des Bleihyperoxyds durch den an diesem negativen Gliede der Kette auftretenden Wasserstoff gewesen sein. Uebrigens ist die grosse Wirksamkeit einer solchen Kette ein schlagender Beweis für die Contacttheorie und im Widerspruch mit der chemischen. Es vereinigen sich nämlich hier in gleichem Sinne zwei kräftige Contactwirkungen, die des Hyperoxyds gegen das Platin und die der Salpetersäure gegen das Hyperoxyd, welcher allerdings die der Salpetersäure gegen das Platin entgegenwirkt, doch so, dass das Resultat dieser Differenz immer noch ein kräftiger Strom von dem Hyperoxyd nach dem Platin bleiben muss. Mein Gehülfe erhielt nämlich durch eine solche Kette in verdünnter Salpetersäure eine Abweichung von $150^{\circ} \pm 10^{\circ}$, nach 10 Minuten constant

42°, wobei Hyperoxyd sich — verhielt; bei allmählicher Ablösung des Hyperoxyds nahm die Ablenkung ab.

§ 14.

Ketten ohne primäre chemische Wirkung vor ihrer Schliessung, durch deren Schliessung ein kräftiger electrischer Strom eingeleitet wird, im Widerspruche mit der chemischen Theorie *Faraday's*.

Wenn *Faraday* seine Polemik gegen die Contacttheorie mit Aufzählung von Ketten begonnen hat, in welchen kein electrischer Strom eingetreten sein sollte, weil alle primäre chemische Wirkung in denselben fehlte, ungeachtet die sogenannte electromotorische Kraft der heterogenen Metalle, die solche Ketten bildeten, einen mehr oder weniger starken Strom hätte geben sollen, so wollen wir hier einige Ketten aufzählen, die bei mangelnder primärer chemischer Einwirkung einen sehr starken Strom gaben, der sich nur aus der electromotorischen Kraft der Metalle erklären lässt, und namentlich in der Spannungsreihe eine genügende Erklärung findet. Ich führe hier Versuche von meinem Gehülfen an, bei welchen er, meiner Anleitung zufolge, *Petrina's* Apparat, der ein sehr genaues messendes Instrument für den Strom ist, anwendete, wobei zur Vergleichung der Stärke des Stromes eine gute Bussole zu Hülfe genommen wurde, über welche ein einfacher Kupferdraht hingeleitet war.

Eine Kette aus Platin und Zink in concentrirter Zinkvitriolauflösung gab eine Ablenkung von $120^\circ - 0^\circ$, constant 21° , wobei das Zink + war; amalgamirtes Zink und Platin in derselben Auflösung $120^\circ + 10^\circ$, nach einer viertel Stunde constant 10° , erwärmt bis $80^\circ \text{ C.} = 120^\circ + 30^\circ$, constant 40° , und verblieb so, solange die Temperatur nicht abnahm. Kein Chemiker wird hier einen chemischen Angriff als Ursache des Stromes voraussetzen

können, da eine gesättigte neutrale Zinkvitriolauflösung so wenig auf das Platin als auf das Zink selbst einwirkt, vollends nicht auf das amalgamirte Zink, bei welchem wenigstens das Streben, sich mit mehr Zinkoxyd in eine basische Verbindung zu verwandeln, gänzlich wegfällt; auch zeigt der Umstand, dass, so wie die Kette geschlossen wird und der Strom beginnt, sich fortwährend Zinkoxyd bildet, das aber zu Boden fällt, hier keine Anziehung des neutralen Zinkvitriols zu mehr Zinkoxyd wirksam sein konnte.

Derselbe Einwurf gegen die chemische Theorie kann von einer Kette aus Kupfer und Platin in einer concentrirten Kupfervitriolauflösung hergenommen werden, wo von keinem der beiden Metalle eine primäre chemische Wirkung ausgeübt wird, und doch war diese Kette sehr wirksam und zeigte an dem Multiplicator eine Ablenkung von $20^{\circ} + 5^{\circ}$. Bei Anwendung einer Kette aus Platin und amalgamirtem Zink in concentrirter caustischer Kalilauge fand vor Schliessung der Kette keine merkliche (primäre) chemische Wirkung auf das Zink Statt, und doch trat bei Schliessung der Kette ein äusserst kräftiger Strom ein, indem die Nadel eine Ablenkung von $140^{\circ} + 10^{\circ}$, constant 46° zeigte und nun erst eine sehr starke chemische Wirkung eintrat, indem an beiden Metallen Gasentwicklung stattfand. Der von mir, in *Pogg.* Band 53, Seite 303, beschriebene Versuch mit einer nach *Grove'scher* Methode eingerichteten Kette, wobei aber statt der Platinbleche platinirtes Porcellan angewandt wurde, und dessen Erfolg ich damals schon als ein Hauptargument gegen die chemische Theorie aufgestellt habe, zeigte bei dessen Wiederholung durch meinen Gehülfen, dass die Stärke des Stromes bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, in Berührung mit dem Zink, im Fortgange des Versuchs sogar erhöht wurde, was sich theils durch Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd, das ich als einen vortreflichen Electrolyten mit dem Zink gefunden hatte, theils aus der Erwärmung der Flüssigkeit, in Folge der Auflösung des Zinks,

erklärt. Ein mit *Petrina's* Apparat zur genauen Messung der Stromstärke angestellter Versuch gab, bei Anwendung von Salpetersäure in dem Thoncylinder, in welchem das platinirte Porcellan sich befand, und einer Schwefelsäure aus einem Theil concentrirter und fünf Theilen Wasser, in dem äussern Gefässe in Berührung mit dem Zink, beim Abstände der in das Quecksilber eingetauchten Spitzen der Multiplikatordrähte von $\frac{1}{2}$ Zoll, eine Ablenkung von 71° , welche bei Annäherung bis auf $\frac{1}{4}$ Zoll auf 60° herabsank, die nach 10 Minuten bis auf 63° gestiegen war. Die Bussole gab dabei im Anfange eine Ablenkung von $71,5^{\circ}$, die nach Verlauf von 10 Minuten auf 73° gestiegen war; es war aber auch nach 15 Minuten die Temperatur der verdünnten Schwefelsäure von 15° C. auf $26,5^{\circ}$ C. gestiegen.

Bei Anwendung einer 26° warmen concentrirten Auflösung von Zinkvitriol betrug die Ablenkung bei einem Abstände von $\frac{1}{4}$ Zoll 59° (mit der Bussole von $70,5^{\circ}$), also nur wenig abweichend von der der verdünnten Schwefelsäure, welche kleine Verschiedenheit sich vollkommen aus dem vorzüglichen electrischen Leitungsvermögen der verdünnten Schwefelsäure erklären lässt, ohne zu einer chemischen Thätigkeit seine Zuflucht zu nehmen.

Bei Anwendung einer Aetzkalklösung statt des Zinkvitriols wurde bei einem Abstände von $\frac{1}{4}$ Zoll eine Ablenkung von $61,5^{\circ}$ nach 10 Minuten von 64° , bei $\frac{1}{2}$ Zoll Abstand von 75° constant, (an der Bussole 75°) beobachtet. Die schnelle Abnahme dieser Kette erklärt sich vollkommen aus der Bildung des Salpeters in den Thoncylindern, welcher einen grossen Leitungswiderstand entgegensetzen musste.

§ 15.

Mangel an Uebereinstimmung unter den Physikern in der Auffassung der chemischen Theorie, als Argument gegen dieselbe zu betrachten. Darstellung der Auffassungsweise *Schönbein's*.

Wenn man nun ferner die verschiedenen Auffassungen der chemischen Theorie durch verschiedene Physiker, die ihr huldigen und die sich ausführlicher über dieselbe erklärt haben, berücksichtigt, so muss man ein gerechtes Misstrauen zu derselben fassen, da die Behauptungen derselben einander geradezu widersprechen, und höchst willkürliche Voraussetzungen zu Hülfe genommen werden mussten, um die Erscheinungen mit dieser Theorie in Uebereinstimmung zu bringen. Ich will hiebei zunächst nur *Schönbein's* und *Gmelin's* Vorstellungsweisen in Betracht ziehen, da die Namen dieser beiden Männer ein besonderes Gewicht verleihen. *Schönbein* hat sich neuerlich ausführlicher in seinem Aufsätze über die Ursache der hydroelectrischen Ströme, Seite 72 in seiner Schrift: Beiträge zur physicalischen Chemie, Basel 1844, ausgesprochen. Herr *Schönbein* räumt darin vollkommen ein, dass von den Anhängern der chemischen Theorie, namentlich von *Faraday*, *Becquerel* und *de la Rive*, ganz mit Unrecht an die Spitze die Behauptung aufgestellt worden sei, dass in keiner Kette aus zwei heterogenen Metallen und einem Electrolyten ein Strom auftrete, wenn nicht dieser Electrolyt auch schon vor Schliessung der Kette auf einen der beiden starren Erreger eine chemische Wirkung ausübe; er giebt zu, dass es allerdings Ketten aus zwei heterogenen Metallen gebe, in welchen auf keines von beiden Metallen der angewandte Electrolyt irgend eine merkbare chemische Einwirkung äussere; er führt namentlich als Belege Ketten aus Platin und Zink in

ausgekochtem Wasser an, in welchem letzterem das Zink auch in längerer Zeit nicht im Geringsten oxydirt werde; ferner aus Platin und Kupfer in Salzsäure, welche letztere auf das Kupfer nicht im Geringsten chemisch einwirke; ferner aus Bleihyperoxyd, Platin und chemisch reinem Wasser, welches nicht im Geringsten chemisch auf jene wirkt (und doch giebt diese Kette einen ziemlich kräftigen Strom). *Schönbein* führt noch mehrere andere ähnliche, unwiderprechlich primär chemisch unwirksame Ketten an und widerlegt mit vielem Scharfsinn die willkürlichen Voraussetzungen einiger Physiker, um auch hier eine chemische Thätigkeit gleichsam einzuschwärzen; er beschliesst diese Discussion mit dem Ausspruche: „dass in solchen und ähnlichen Ketten der von ihnen erzeugte Strom seinen ersten Ursprung nicht in einer chemischen Thätigkeit nehmen könne, die zwischen einem Metalle derselben und der in ihnen gebrauchten Flüssigkeit vor dem Schliessen des *Volta*-schen Kreises stattfindet.“ Jedoch lässt sich *Schönbein* dadurch in seiner Anhänglichkeit an die Behauptung, dass es doch am Ende nur chemische Thätigkeit sei, aus welcher der Strom in der hydroelectrischen Kette entspringe, und dass man auf keinen Fall zu einer electromotorischen Thätigkeit der Körper seine Zuflucht zu nehmen habe, nicht irremachen und findet den Schlüssel zur Rechtfertigung dieser Ansicht in einer ganz neuen Auffassung der hiebei stattfindenden chemischen Thätigkeit, die man am passendsten mit dem Ausdrucke *Tendenz* zu derselben bezeichnen könnte. Indem er nämlich davon ausgeht, dass in den zusammengesetzten Körpern die Grundstoffe derselben durch chemische Anziehung in einem bestimmten Zustande der Anordnung und des Gleichgewichts sich befinden, fährt er fort: „als ausgemacht müsse zugegeben werden, dass in diesem Zustande eine Veränderung eintreten müsse, wenn mit demselben Körper ein drittes Element in Berührung gebracht würde, das gegen den einen oder andern Bestandtheil der chemischen

Verbindung eine merkliche Anziehungskraft ausübt.“ Zur Erläuterung wählt er das Wasser als Beispiel, in welchem wir ihn mit seinen eignen Worten, Seite 83, sprechen lassen: „Sauerstoff und Wasserstoff sind in der genannten Verbindung mit einer gewissen Stärke zusammengehalten, oder es befinden sich, wenn man die gleiche Sache anders ausdrücken will, die chemischen Anziehungskräfte der erwähnten Elementarstoffe im Wasser in einem gewissen Zustande des Gleichgewichts. Bringt man nun einen oxydirbaren Körper, wie z. B. Zink, mit Wasser in Berührung, so wird es eine chemische Anziehung von gewisser Stärke gegen den Sauerstoff des Wassers ausüben. In Folge dieser stattfindenden Anziehung muss aber auch das chemische Verhältniss, das zwischen Sauerstoff und Wasserstoff vor der Anwesenheit des Zinks im Wasser besteht, verändert, oder der Zustand des ursprünglichen Gleichgewichts dieser Elemente auf irgend eine Weise modificirt oder gestört werden. Es wird mit andern Worten, unter den vorhin angegebenen Umständen, in jedem Wassertheilchen der Sauerstoff nach zwei entgegengesetzten Richtungen hingezogen, einmal nach dem mit dem Wasserstoffmolecül in Berührung stehenden Zinke, und dann nach dem in diesem Molecül enthaltenen Wasserstofftheilchen.

Wie nun durch die geringste mechanische Moleculärveränderung, die in einem Körper stattfindet, das electriche Gleichgewicht desselben gestört wird, oder dessen Theilchen electriche polarisirt werden, so hat auch die besprochene Veränderung, welche durch das Zink in der ursprünglichen chemischen Thätigkeit des Sauerstoffs zum Wasserstoff des Wassers verursacht wird, die electriche Polarisation der mit einander in Berührung stehenden Materien zur Folge. Es werden die dem Wasser zugekehrten Zinktheilchen $+$, die Sauerstoffseiten der das Zink begränzenden Wassermolecüle $-$, und die Wasserstoffseiten der gleichen Molecüle $+$ polarisirt.“ *Schönbein* fährt nun fort, das bekannte

Inductionsgesetz zur Construction einer durch alle Molecüle des Electrolyten, so wie durch alle Theilchen der die Kette bildenden Metalle anzuwenden. Das, das Zink zunächst berührende polarisirte Wassermolecülchen soll das daran gränzende polarisiren, und eine gleiche Polarisation aller in einer Linie zwischen dem Zink und dem Platin liegenden Wassermolecülchen durch Induction erfolgen. Ebenso sollen alle Zinktheilchen, von dem gegen das Wasser gekehrten $+$ Pole ausgehend, abwechselnd an einander liegende $+$ und $-$ Polarität erhalten; auf gleiche Weise soll durch die $+$ Wasserstoffseite des Wassermolecülchens, welches an das Platin gränzt, jedes Platintheilchen, das mit einem solchen polarisirten Wassertheilchen in Berührung steht, an der ihm zugekehrten Seite $-$ polarisirt werden, an dem abgewandten Ende dagegen $+$, und diese abwechselnde Polarisation von $-$ und $+$ sich nach dem Inductionsgesetz durch alle in der linearen Richtung an einander gränzenden Platintheilchen fortsetzen. Dasselbe Raisonement wird nun auf je zwei andere Metalle, die mit einander in dem Wasser zur Kette geschlossen werden, angewandt, von denen stets dasjenige Metall, welches zu dem Sauerstoff die grössere Anziehung hat, das Wassermolecülchen gleichsam vorzugsweise mit seiner Sauerstoffseite gegen sich richten, und die Polarisation, $+$ auf Seiten des Metalls, $-$ auf Seiten des Sauerstoffs, hervorrufen wird, die dann gleichfalls durch Induction, durch die aneinander gränzenden Wassermolecülchen sich fortpflanzen, die Wasserstoffseite und dessen $+$ Polarisation gegen das entgegengesetzte Metall kehren, und das ihm zugekehrte Ende des Metallmolecüls $-$ polarisiren wird, welche Polarisation sich dann durch alle Metalltheilchen durch Induction fortsetzt. *Schönbein* findet zu gleicher Zeit hierin den Grund der Uebereinstimmung der Oxydirbarkeit oder des Grades der Anziehung der starren Erreger zum Sauerstoff, mit ihrem electrischen Verhalten, d. h. mit ihrem relativ $+$ und $-$ Verhalten in der Kette,

in welcher der Sauerstoff das chemisch thätige Princip ist; er erklärt daraus ferner den Einfluss, welchen verschiedene Modificationen der Oberfläche der starren Erreger durch feine Ueberzüge, auch durch Rauheit oder Glätte, ferner Modificationen ihrer Cohäsion auf ihr respectives Verhalten als $+$ und $-$ in der Kette haben, wie selbst gleiche Metalle durch solche Modificationen in einer und derselben Flüssigkeit eine wirksame Kette abgeben können. Da die Stufenfolge der chemischen Anziehung der verschiedenen starren Erreger zum Sauerstoff, den chemischen Versuchen zufolge, nicht durchaus vollkommen übereinstimmt mit der Stufenfolge der Anziehung zu den verschiedenen anderen wirk-samen Elementen, die, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen u. s. w. die Rolle der Annionen spielen, und durch jene hypothetische Richtung oder Drehung die Polarisation der Theilchen bestimmen, so findet, ihm zufolge, die verschiedene Reihenfolge der starren Erreger in den verschiedenen Flüssigkeiten, in welche jene Elemente als thätige Principien eingehen, als $+$ und $-$ Erreger, ihre genügende Erklärung, indem von den zweien Erregern sich stets derjenige als der $+$ verhalten werde, welcher auch sonst die grössere Anziehung zu dem thätigen Elemente zeigt; er findet ferner eben so einfach die Anwendung dieser Erklärung auf wirk-same Ketten aus zwei ganz homogenen Metallen, in Berührung mit zwei heterogenen Flüssigkeiten. Als den interessantesten Beleg hiezu, hebt *Schönbein*, Seite 97, eine Kette aus zwei Golddrähten oder Goldplatten, in Berührung mit Salzsäure und Wasser, hervor. Er sagt daselbst: „Diese Kette liefert erfahrungsgemäss einen Strom, der vom Gold in die Salzsäure und von dieser in das Wasser geht. Dieser Strom ist allerdings schwach und hört wegen der schnell erfolgenden $+$ Polarisation des Goldes, welches in das Wasser taucht, bald auf eine messbare Stärke zu haben. Die Entstehung des fraglichen Stromes beruht auf der einfachen Thatsache, dass das Gold zum Chlor der Salzsäure

eine chemische Verwandtschaft besitzt, grösser als diejenige, welche dasselbe Metall zum Sauerstoff des Wassers hat. Da nämlich in der erwähnten Kette Wasser und Salzsäure so zwischen das Gold gestellt sind, dass am äussern Ende der Reihe der Wassermoleküle ein Stück des genannten Metalls, und am äussern Ende der Reihe der Salzsäuretheilchen ebenfalls Gold sich befindet, so wird Letzteres durch seine, gegen das Chlor ausgeübte chemische Anziehung die Salzsäuremoleküle polarisiren. Eine solche Wirkung sucht das Gold, welches auf die Seite des Wassers gestellt ist, auch auf die Theilchen dieses Electrolyten hervorzubringen. Wären nun die chemischen Anziehungen der beiden Goldstücke gegen die Anionen der beiden electrolytischen Flüssigkeiten gleich stark, so müssten sich diese Wirkungen gegenseitig aufheben, und könnten somit die zwischen das Gold gestellten Electrolyten nicht polarisirt werden. Da aber die Affinität des Goldes zu dem Anion der Salzsäure die Verwandtschaft des gleichen Metalls zu dem Anion des Wassers überwiegt, so muss eine Polarisation der Theilchen beider Flüssigkeiten erfolgen, deren Grad dem Stärkeunterschied der von dem Gold gegen das Chlor und den Sauerstoff ausgeübten Anziehungen proportional ist. Auch müssen unter solchen Umständen alle Chlorseiten der Salzsäuremoleküle, und in Folge hiervon auch die Sauerstoffseiten der Wassertheilchen gegen das Goldstück gerichtet sein, welches in die Salzsäure eintaucht, während die Wasserstoffseiten beider Electrolyten dem im Wasser stehenden Goldstücke sich zuwenden.

Schliesst man eine so beschaffene Kette, so wird, gemäss den weiter oben stattgefundenen Auseinandersetzungen, (worauf wir übrigens erst weiter unten kommen werden) das Chlor des mit dem Golde in unmittelbarer Berührung stehenden Salzsäuremoleküls eine chemische Verbindung mit diesem Metalle eingehen; es wird der Wasserstoff des Säuremoleküls, welches an das Wasser gränzt, mit dem Sauerstoff

eines Theils dieses Electrolyten sich vereinigen, und endlich wird am Golde, das in das Wasser taucht, freier Wasserstoff auftreten.

Würde nun dieser Wasserstoff auf das Gold nicht den bekannten polarisirenden Einfluss ausüben, oder würde jener Körper im Augenblick seines Auftretens entfernt werden, so müsste eine continuirliche Strömung stattfinden und das Gold in der wässrigen Salzsäure sich als Chlorid auflösen.

Ein solcher Zweck wird, nach den schönen Versuchen *Grove's*, in der That erreicht, wenn man in unserer Kette dem Wasser verhältnissmässig viel Salpetersäure zufügt, letztere nämlich, falls dieselbe einen gewissen Concentrationsgrad besitzt, vermag, wie dies allen Chemikern bekannt ist, nascirenden Wasserstoff in sich aufzunehmen, indem ein Theil des Sauerstoffs der Säure sich mit diesem zu Wasser vereinigt.“ Nach denselben Grundsätzen erklärt *Schönbein* überhaupt die Thätigkeit aller übrigen, sogenannten *Buchholz*-schen Ketten, aus zwei Electrolyten und aus zwei ganz gleichartigen Stücken eines und desselben Metalls, welche mit den verschiedenen Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, durch die überwiegende Anziehung zu dem Anion (dem electro-negativen Stoffe) der einen oder andern Flüssigkeit, verglichen mit der Anziehung zu dem Anion der andern, und findet die Richtung des Stromes thatsächlich mit dieser Ansicht übereinstimmend, indem sich immer dasjenige Metallstück als $+$ verhält, auf dessen Seite die grössere Anziehung zu dem entsprechenden Anion sich geltend macht. Ja, er geht noch weiter: ihm zufolge sollen zwei verschiedene Flüssigkeiten selbstpolarisirend auf einander wirken und dadurch einen Strom einleiten, wobei gleichfalls wieder die Richtung des Stromes nach der Verwandtschaft zu dem Anion oder Kathion einer der Flüssigkeiten bestimmt werden soll. Als Belege solcher Ketten

führt er eine Zusammenstellung von Chlor, Wasser und zwei Platinstreifen an, wobei die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff die Richtung des Stroms von dem Platin nach dem Wasser bestimmt, dessen Sauerstofftheilchen sich polarisirt gegen dieses Platin gerichtet haben, während bei Zusammenstellung von schwefliger Säure und Wasser, gleichfalls bei Anwendung von Platin, die Richtung des Stromes die entgegengesetzte sein muss, weil dieselbe durch die Anziehung der schwefligen Säure zum Sauerstoff der Wassermolecüle bestimmt wird, deren Wasserstofftheilchen in diesem Falle gegen das Platinstück gerichtet sind und also folglich eine entgegengesetzte Polarisirung bestimmen. Auch die Ketten, in welche als Glied ein Hyperoxyd, namentlich des Bleis oder Mangans, eingeht, bieten ihm keine Schwierigkeit dar. Wenn Platin und Hyperoxyd des Bleis (oder Hyperoxyd des Mangans) zur Kette in reinem oder gesäuertem Wasser geschlossen werden, so kann zwar hier nicht eine Anziehung zum Sauerstoff und eine davon abhängige Polarisirung als Ursache des Stromes angenommen werden; hier kommt aber die Anziehung zum Wasserstoff zu Hülfe; die Anziehung des überschüssigen Sauerstoffs des Hyperoxyds zum Wasserstoff des Wassermolecüls soll auch hier das vorher bestandene electriche Gleichgewicht stören. Die Wasserstofftheilchen sollen sich gegen dasselbe richten, dadurch eine Polarisation entstehen, in Folge welcher das Hyperoxyd — auftritt, und der Strom von diesem aus nach dem Platin seinen Weg nimmt, gegen welches die Sauerstofftheilchen gerichtet sind und es entgegengesetzt polarisirt haben. So ist es demnach eine an den Berührungsstellen, entweder der starren Körper mit den Flüssigkeiten, oder der Flüssigkeiten unter einander, auftretende Polarisation, die sich durch Induction durch die ganze zusammenhängende Reihe der Molecüle fortpflanzt, welche gleichsam den Anfang des Processes bildet. Würde nun die Kette nicht geschlossen, so würde ein Zustand des Gleichgewichts,

gleichsam nur eine electrische Spannung, die nach Ausgleichung strebt, stattfinden, da vermöge der Induction die Polarisirung sich durch alle Theilchen der starren Körper erstreckt, und folglich also z. B. in einer Kette aus Zink und Platin (oder irgend einem andern electro-negativen Metall statt des Platins) das zunächst an die Flüssigkeit angränzende Zinktheilchen an dem dieser zugekehrten Ende $+$ polarisirt ist, an dem abgewandten Ende aber gleichzeitig $-$, und so alle in einer Reihe fortgehenden, aneinander gränzenden Zinktheilchen auf gleiche Weise an ihren einander entgegengesetzten Enden entgegengesetzte electrische Pole erhalten, eben so auf der andern Seite das an die Flüssigkeit angränzende Platintheilchen an dem derselben zugekehrten Ende $-$ polarisirt wird, an dem abgewandten Ende entgegengesetzt $+$, und eben so alle in einer Reihe auf einander folgenden Platintheilchen an ihren entgegengesetzten Enden entgegengesetzte electrische Pole erhalten, die durch wechselseitige Anziehung gegen einander gleichsam die Depolarisation verhindern; kommt aber das äusserste Theilchen der Reihe von Zinktheilchen mit seinem $-$ Pole in Berührung mit dem ihm zugewandten $+$ Pole des äussersten Platintheilchens, so gleichen sich diese beiden Pole mit einander aus. Diese Ausgleichung kann sich nun von Theilchen zu Theilchen fortpflanzen, und der respective $+$ und $-$ Pol des an die Flüssigkeit gränzenden Zink- und Platintheilchens kann sich nun gleichfalls mit dem ihm zugewandten entgegengesetzten Pol des Sauerstofftheilchens und Wasserstofftheilchens ausgleichen, in Folge welcher Ausgleichung (Depolarisation) das Sauerstofftheilchen sich mit dem Zinke verbindet, das Wasserstofftheilchen dagegen, das keine Verbindung mit dem Platin einzugehen vermag, frei auftritt, während die zwischen diesen beiden Theilchen gelegenen, entgegengesetzt polarisirten respective Wasserstoff- und Sauerstofftheilchen ihre Pole mit einander ausgleichen, und in

Folge dieser Depolarisation neue Wassertheilchen gebildet werden.

§ 16.

Nähere Beleuchtung der *Schönbein'schen* Ansicht. Widerspruch mit anerkannten Gesetzen und Unzulänglichkeit zur Erklärung von mehreren Erscheinungen in einzelnen Ketten und in der *Volta'schen* Säule.

Betrachtet man nun diese ganze Theorie etwas genauer, so sieht man deutlich, dass sie wenigstens von der einen Seite mit der Contacttheorie übereinstimmt, indem die ganze Störung des electrischen Gleichgewichts doch nur in Folge der Berührung heterogener Theilchen erfolgt und wenigstens keine chemische Verbindung als Quelle der Electricitätserregung angenommen wird; sie bietet aber doch so viele Schwierigkeiten dar und ist so künstlich ersonnen, dass man der viel einfacheren Contacttheorie den Vorzug mit Recht einräumen muss. Man kann erstlich dagegen erinnern, dass *Schönbein* die Störung des electrischen Gleichgewichts, die durch blosser Berührung der heterogenen Metalle unter einander ohne alle Mitwirkung von Flüssigkeiten erfolgt, die doch durch die am besten constatirten Versuche unzweifelhaft ist, ausser Acht lässt. Nach dieser Analogie kann man demnach auch die Störung des electrischen Gleichgewichts in Folge der Berührung der starren Erreger mit den Flüssigkeiten als eine blosser Folge dieser Berührung betrachten, ohne zu den Tendenzen zur Anziehung des Annions oder Kathions zum starren Erreger einer solchen Flüssigkeit seine Zuflucht nehmen zu müssen. Es ist ferner den Gesetzen der Leitung der Electricität ganz entgegen, in so vollkommenen Leitern wie die Metalle electrische Pole der an einander gränzenden Theilchen anzunehmen, die nicht im Stande sein sollten, sich mit einander auszugleichen. Wenn man auch in den

Nichtleitern eine Fortpflanzung der Störung des electrischen Gleichgewichts durch Induction von Theilchen zu Theilchen zugeben kann und muss, so ist es eben der Widerstand, der sie zu Nichtleitern macht, dass eine solche abwechselnde Polarisirung der Theilchen in ihnen bestehen kann. In jedem vollkommenen Leiter aber verbreitet sich das kleinste Quantum freier Electricität gleichmässig über alle Theilchen, und wenn man auch zugiebt, dass z. B. die Zinktheilchen, in Berührung mit den Wassertheilchen, durch Störung des electrischen Gleichgewichts + electrisch werden, so müssten alle die hinter ihnen gelegenen Theilchen des Zinks gleichmässig — electrisch auftreten, vermöge der gleichförmigen Verbreitung der aus dem 0 der an das Wasser angränzenden Zinktheilchen freigewordenen — Electricität, und man kann unmöglich hiebei eine aufeinander folgende abwechselnde Polarisirung der aneinander gränzenden Zinktheilchen mit entgegengesetzten electrischen Polen zugeben. Wendet man nun ferner die *Schönbein'sche* Theorie auf einzelne besondere Fälle von Ketten an, so müsste nach derselben ein ganz anderer Erfolg eintreten als die Erfahrung zeigt, während die *Volta'sche* Theorie eine genügende Rechenschaft davon giebt. Man denke sich z. B. einen Trog, an dessen beiden Enden auf der einen Seite eine Zinkplatte a., auf der andern eine Platinplatte c. sich befindet, welche die Endwandungen desselben bilden, man denke die Flüssigkeit dieses Troges in der Mitte durch eine Zinkplatte b. in zwei Hälften getrennt, welche gleichsam eine Querwand darstellt; da die beiden Zinkplatten a. und b. eine ganz gleiche Anziehung zum Sauerstoff der Wassermolecülchen ausüben, so kann keine eigentliche Polarisation derselben erfolgen, und dem ungeachtet wirkt die Platinplatte an der einen Endwand, wenn man sie mit der Zinkplatte a., welche die andere Endwand bildet, metallisch verbindet, gerade so, wie wenn diese Zinkplatte electrisch polarisirt wäre, der electrische Strom tritt ein und das Zink oxydirt sich. Schliesst

man die Zinkplatte, welche die Querwand bildet, mit der Platinplatte zur Kette, und zugleich eben diese Querzinkplatte metallisch mit der andern Zinkplatte, so wird nur in der Flüssigkeit der einen Troghälfte ein electrischer Strom eintreten, dieser aber nicht erfolgen in derjenigen Hälfte, welche durch die beiden Zinkplatten begränzt ist, ungeachtet in diesem Fall die — Pole der gegen das Platin gewendeten und dadurch polarisirten Zinkplatte sich auf die andere Zinkplatte, welche die Endwand bildet, entladen können. Eben so wenig findet in der durch die beiden Zinkplatten begränzten Troghälfte die geringste galvanisch-chemische Action Statt, wenn die mittlere Zinkplatte mit der Platinplatte metallisch verbunden wird, auch wenn die Endzinkplatte a. ableitend berührt wird, ungeachtet in *Schönbein's* Ansicht hier alle Bedingungen der entgegengesetzten Polarisation und Depolarisation der einander gegenüberstehenden Zinkplatten stattfinden und sich immer wieder erneuern, wenn zu gleicher Zeit die mittlere Zinkplatte b. und die Platinplatte c. zur Kette geschlossen sind. Auch die Erscheinungen der *Becquerel'schen* Kette aus zwei Platinplatten, wovon die eine in eine Kalilauge, die andere in concentrirte Salpetersäure eingetaucht ist, scheinen mir mit *Schönbein's* Theorie unvereinbar. Wenn hier ein Uebergewicht der Anziehung von Seiten des Platins zum Sauerstoff auf der einen Seite den Strom bestimmen soll, so müssè dieses Uebergewicht doch ohne allen Zweifel auf Seiten des Platins in der Salpetersäure stattfinden, und also auf dieser Seite die + Thätigkeit auftreten, der Sauerstoff auch daselbst frei werden und dagegen an dem Platin in der Kalilauge der Wasserstoff sich entwickeln, wovon aber die Erfahrung gerade das Gegentheil zeigt und die Contacttheorie, wie schon oben auseinander gesetzt worden, gefügende Rechenschaft giebt.

Eine besonders grosse Schwierigkeit stellt sich ferner in dem merkwürdigen allgemeinen Gesetze der Wanderung der relativ — Grundstoffe (Anionen) zum + Pole, so wie der relativ

positiven Grundstoffe (Kathionen) zum — Pole dar. Wenn auch die Ansicht *Schönbein's* vollkommene Rechenschaft von der Art der Zersetzung des Wassers und jeder Wasserstoffsäure geben kann, die eine ununterbrochene Leitung zwischen beiden Polen bildet, indem sich der ganze Process auf eine von der Depolarisation abhängige Wiedertzusammensetzung der vorher polarisirten und gegen einander gekehrten entgegengesetzten Elementen der Molecüle des Wassers oder einer Wasserstoffsäure zurückführen lässt, so lässt sich nach dieser Ansicht nicht wohl begreifen, wie z. B. von einem neutralen Salze, das sich nur in der Röhre befindet, in welche der — Pol eintaucht, die Säure nach dem entgegengesetzten + Pole, der bloss von Wasser umgeben ist, und so umgekehrt, wenn sich auf dieser letztern Seite die Auflösung des neutralen Salzes und auf der andern blosses Wasser befindet, der basische Stoff nach dieser Seite hinübergeführt werden soll; wie dann überhaupt dieser Einwurf für alle diejenigen Fälle gilt, wo keine ununterbrochene Reihe solcher zersetzbaren Molecüle, oder wenigstens von Aequivalenten, bei denen die Säuren und Basen sich wechselseitig vertreten können, stattfindet. Wenn nach *Schönbein* die Polarisation der Bestandtheile des Electrolyten, z. B. des Wassers, wesentlich von der Drehung des einen Bestandtheils, also im letztern Falle des Sauerstoffs, gegen den starren Erreger, (das Zink) abhängt, und der fortwährende electriche Strom auf der immer wieder erneuerten Polarisation und Depolarisation beruht, so sollte man erwarten, dass gewisse mechanische Bewegungen des Electrolyten, z. B. kreisförmige Drehungen, bebende Bewegungen, wenn man das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss durch Streichen in ein Zittern versetzt, eine Störung in dem electriche Strom, erkennbar durch Veränderung der Abweichung der Magnetnadel, hervorbringen würden, indem ja in Folge solcher Bewegungen + polarisirte Wasserstofftheilchen dem Zink und — polarisirte Sauerstofftheilchen dem Kupfer gegenüber geführt werden müssten,

und eine augenblicklich erfolgende neue Drehung bei tragen, ponderablen Theilchen nicht wohl anzunehmen ist. Eine solche Störung des electricischen Stroms ist aber in solchen Fällen nie beobachtet worden. Vollends ist aber *Schönbein's* Ansicht durchaus unvernünftig, die regelmässige Zunahme der electricischen Spannung an den Polen einer *Volta'schen* Säule mit der Zunahme der Anzahl der gleichartigen Ketten zu erklären. Wenn wir in dieser Hinsicht die am wenigsten zusammengesetzte *Volta'sche* Säule in Betracht ziehen, und der Theorie Herrn *Schönbein's* gemäss, die erste Kette als aus Zink, irgend einem Electrolyten, z. B. gesäuertem Wasser, und Kupfer zusammengesetzt denken, und zu gleicher Zeit dieses Element isolirt und nicht zur Kette geschlossen, sondern, wie man sich ausdrücken kann, nach dem Schema der Linie geordnet betrachten, so würden die electricisch polaren Zustände sich durch folgende lineare Zeichnung darstellen lassen

Zink Electrolyt Kupfer

— + — + — + — + — + — + — + — + — +

Unter dieser Bedingung findet nun nach *Schönbein* bloss Polarisation, und um mich so auszudrücken, eine durch Induction veranlasste abwechselnde Folge von sich bindenden electricischen Polen, oder derjenige Zustand Statt, den man den electro-statischen oder den Zustand der Spannung nennt. Wird nun an dieses erste Element ein zweites gereiht, so ergibt sich daraus folgende lineare Darstellung

1				1			
Zink				Electrolyt			
— + — + — +				— + — + — +			
1				2			
Kupfer				Zink			
— + — + — +				— + — + — +			
0 0 0 0				0 0 0 0			
2				2			
Electrolyt				Kupfer			
— + — + — +				— + — + — +			

In diesem Falle werden sich nun allerdings die Pole des K. 1 und Z. 2 mit einander zu 0 ausgleichen, bis auf diejenigen, die auf der Gränze eines jeden stehen, und es hat sich also in dem ganzen Zustande durch das Hinzufügen des zweiten Elements Nichts geändert. Dasselbe Raisonnement gilt für die Hinzufügung eines jeden neuen Elements, und in den Endgliedern einer solchen Säule, wie vielfach sie auch zusammengesetzt sein mag, wird in jedem Fall nur die einfache electriche Spannung auftreten, wie sie nach der *Schönbein'schen* Ansicht auch in dem Zink und Kupfer der einfachen Kette ebenso vorhanden ist. Wenn Herr Professor *Schönbein* am Ende seiner Abhandlung der Contacttheorie den Vorwurf macht, dass sie in einer langen Reihe von Jahren zu keinen neuen Fortschritten geführt, dass vielmehr diese in den letzten 15 Jahren fast ausschliesslich nur von den englischen Physikern unter der Fahne der chemischen Theorie gemacht worden seien, so scheint er zu vergessen, dass der grösste Schritt auf diesem Gebiete, nämlich der zur Erfindung der Säule, nicht von chemischen Ansichten, sondern von den strengen Gesetzen der Contacttheorie durch den unsterblichen *Volta* gemacht worden, dass die tiefere Einsicht in die mannigfaltigsten Verwicklungen des Voltaismus erst durch *Ohm's* sinnreiche Formel, der dabei selbst von der Contacttheorie und der electromotorischen Kraft der starren Erreger ausging, gewonnen worden ist, eine Formel, die leider den englischen Physikern ganz unbekannt geblieben zu sein scheint, wie aus *Faraday's* und *Daniel's* Aufsätzen hervorgeht; und wenn zu den wichtigsten Bereicherungen auf diesem Felde die Erfindung der Kohlenzinkbatterie gehört, so wird Herr *Schönbein* doch einräumen müssen, dass wenigstens diese grosse Verbesserung nicht von chemischen Ansichten ausgegangen ist, sondern sich vielmehr als ein nothwendiges Ergebniss der Contacttheorie aufdringen musste, die auch allein eine genügende Erklärung ihrer grossen Wirksamkeit zu geben vermag.

§ 17.

Chemische Theorie der galvanischen Kette nach *Leopold Gmelin*.

In den wesentlichsten Stücken abweichend von der bisher beleuchteten Theorie *Schönbein's*, (so wie auch von *Faraday's* und *de la Rive's* Ansichten) wenn auch gleich in einigen Punkten übereinstimmend, ist die von *Leopold Gmelin* zuerst in *Pogg. Annal.* Band 44, Seite 1 und folgende, und die in der neuesten Ausgabe seines Handbuchs der Chemie 1843 in einigen Punkten, namentlich in der Erklärungsweise der Ladung der Säule, modificirte chemische Theorie der galvanischen Kette. Sie hat, was auf den ersten Anblick ihr Beifall gewinnen muss, das grosse Verdienst, dass sie nicht bloss das Gebiet der galvanischen Erscheinungen, sondern das aller chemischen Erscheinungen umfasst, dieselben aus einem einfachen Principe ableitet, nicht bloss bei allgemeinen Andeutungen oder gleichsam nur einem allgemeinen Ausdrucke, wie namentlich *Faraday* stehen bleibt, sondern die Anwendbarkeit und Gültigkeit dieses Princips in dem grossen Detail der einzelnen Erscheinungen nachzuweisen und manche Schwierigkeit auf eine genügende Weise zu lösen sucht. Wir wollen die Grundzüge derselben hier in der Kürze darstellen. *L. Gmelin* geht, wie jetzt jeder Chemiker, von dem anerkannten Gegensatz der Elemente aus und bringt denselben in eine gesetzmässige Beziehung zu den beiden Electricitäten, deren Gegensatz, wie er sich in ihren Anziehungs- und Ausgleichungserscheinungen darstellt, in seinem Parallelismus mit dem ersteren den eigentlichen Schlüssel zu *Gmelin's* Erklärungen liefert. Das ganze Spiel der galvanischen, so wie der rein chemischen Verbindungs- und Trennungerscheinungen wird ihm zufolge einzig und allein durch die drei Hauptcategorien von Affinitäten, derjenigen der entgegengesetzten Electricitäten zu

einander, der wechselseitigen Affinität der ponderablen Elemente zu einander, und dieser zu den entgegengesetzten Electricitäten bestimmt. Die Elemente theilen sich, ihm zufolge, in zwei Hauptgruppen, von denen die eine, die nach der gewöhnlichen Kunstsprache mit dem Namen der electro-negativen Grundstoffe bezeichnet wird, zu der $+$ Electricität Verwandtschaft hat, und wenn sie isolirt auftreten, mit dieser $+$ Electricität durch eine Verwandtschaft, die man mit Recht ihm zufolge eine chemische nennen muss, innigst verbunden sind, während die andern, in der gewöhnlichen Sprache mit dem Namen der electropositiven bezeichneten, vielmehr gegen die entgegengesetzte — Electricität eine solche Verwandtschaft besitzen und in ihrem isolirten Zustand mit derselben innigst verbunden sind. Doch bemerkt *Gmelin*, dass es in diesem Sinne nur einen absolut $+$ Grundstoff, nämlich den Sauerstoff, und einen absolut —, nämlich den Wasserstoff gebe, und dass in allen übrigen, zwischen diesen beiden Endpunkten liegenden Elementen sich gleichsam beide electrische Pole (übereinstimmend mit *Berzelius* Ansicht) vereinigt befinden, doch bald mit überwiegender $+$ Electricität in denjenigen Grundstoffen, die dem Sauerstoffe, und mit überwiegender — Electricität in denjenigen Grundstoffen, die dem Wasserstoff näher liegen. Uebereinstimmend mit *Davy*, *Berzelius* u. s. w., überhaupt mit der herrschenden Ansicht der electro-chemischen Theorie, nimmt auch er an, dass die Wärme (Feuererscheinung), die als allgemeines Phänomen jede chemische Verbindung, jede Ausgleichung einander entgegengesetzter Grundstoffe, (so wie auch der bereits zusammengesetzten Stoffe, die unter den allgemeinen Gegensatz von Säuren und Basen gebracht werden können, von denen die ersteren analog dem Sauerstoff $+$ electrisch, die letzteren analog dem Wasserstoff — electrisch geladen sind) begleitet, das Product der Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten gleichsam die neutrale Verbindung derselben sei, und dass diese Wärme

eben sowohl unter veränderten Umständen in ihre Gegensätze, + Electricität und — Electricität, zerfallen könne, und also die wahre Quelle und Mutter aller electrischen Erscheinungen sei. Nur weicht *Gmelin* darin von der gewöhnlichen electro-chemischen Theorie ab, dass er die Kraft, mit welcher die ponderablen Grundstoffe und zusammengesetzten Stoffe (Basen und Säuren) einander anziehen, nach der Verbindung aneinander haften und ihrer Trennung widerstehen, nicht von der wechselseitigen Anziehung entgegengesetzter Electricitäten, sondern von der ponderablen Materie eigenthümlichen, im engern Sinne chemisch zu nennenden Affinität, abhängig macht. Es liegt ausser unserm Plane diese Theorie in das Detail der chemischen Erscheinungen zu verfolgen, daher wenden wir uns sogleich zu ihrer Anwendung auf die Erklärung der galvanischen Erscheinungen, und namentlich derjenigen der einfachen galvanischen Kette. Wenn in ein Gefäss (Zelle), welches verdünnte Schwefelsäure enthält, eine Zinkplatte eingetaucht wird, so findet nach *Gmelin* ein rein chemischer Process Statt. Die überwiegende Verwandtschaft des Zinks, des electro-negativen Grundstoffs nach *Gmelin*, zum Sauerstoff, welche allerdings durch die sogenannte prädisponirende Verwandtschaft der Säure zu dem sich bildenden Zinkoxyd begünstigt wird, bestimmt die Verbindung des Sauerstoffs des angränzenden Wassermolecüls, mit dem dasselbe berührenden Zinkmolecül, und die freiwerdende — Electricität dieses Zinkmolecüls tritt an das Wasserstoffmolecül, das in dem Process der Wasserbildung seine — Electricität verloren hatte, begeistert dasselbe gleichsam von Neuem und verwandelt es in Wasserstoffgas, das an dem Zinke unmittelbar sich entwickeln muss; und da fortdauernd neue Wassertheilchen wegen der Beweglichkeit derselben im flüssigen Wasser an neue Zinktheilchen treten können, da die gebildeten Zinkoxydtheilchen durch die Schwefelsäure immer fortgeschafft werden, so dauert der Process in seiner

unveränderten Gestalt fort, bis, vorausgesetzt eine hinreichende Menge Schwefelsäure, alles Zink aufgelöst ist. Wird in dasselbe Gefäß, der Zinkplatte gegenüber, eine Kupferplatte (oder überhaupt eine Platte von einem sogenannten electro-negativen Metalle) eingetaucht, so verändert sich in der Hauptsache Nichts an dem Vorgange am Zinke, doch tritt hier nach *Gmelin* ein Umstand ein, der auf die fernere Entwicklung seiner Theorie den grössten Einfluss hat, und ohne den namentlich eine electricische Ladung der *Volta'schen* Säule gar nicht begreiflich wäre. Es soll nämlich, da der Sauerstoff gleichsam ein Isolator für die Fortleitung der Electricität ist, ein Widerstand für den Uebergang der — Electricität an den Wasserstoff stattfinden, und ein freilich ganz unbestimmter kleiner Antheil — Electricität an der Zinkplatte gleichsam haften bleiben und sie schwach — electricisch laden, und der diesem Antheil — Electricität entsprechende Wasserstoff die ihm fehlende — Electricität entweder aus der Wärme, oder eigentlich aus dem Null der gegenüberstehenden Kupferplatte anziehen, welche im gleichen Verhältnisse, wie die Zinkplatte —, nun durch die aus ihrem Null freigewordene + Electricität geladen werden muss. Ganz anders aber gestalten sich nun die Erscheinungen, wenn die Kupferplatte mit der Zinkplatte (durch einen Draht) metallisch verbunden wird. Die — Electricität des Zinks, die im ersten Falle immer einigen Widerstand bei ihrem Uebergang zum Wasserstoff fand, hat nun den leichtesten Uebergang vom Zink zum Kupfer bei dem vollkommenen Leitungsvermögen des Metalldrahts für Electricität, und der Wasserstoff, der vorher an dem Zink die minus Electricität aufnahm, findet dieselbe an dem Kupfer und tritt an diesem als Gas auf, worin eben die wesentliche Form der polaren galvanisch-chemischen Action besteht. Die erste Schwierigkeit, die sich hierbei anbietet, ist nun allerdings die, was aus dem Wasserstoff wird; der aus dem Wassermolecülchen frei geworden ist, das an das

Zinkmolecülchen seinen Sauerstoff abgegeben hat. Wir haben oben gesehen, wie *Schönbein*, nach dem Vorgange von *Grotthuss*, diese Schwierigkeit durch die Annahme einer in der ganzen Reihe von Wassertheilchen zwischen dem Zink und Kupfer stattfindenden Wiederaussetzung von Wasser, gelöst hat, wo dann eigentlich nur der Wasserstoff des an das Kupfer zunächst angrenzenden Wassertheilchens freiwerden konnte, wie durch eine immer wieder erneuerte Bewegung, durch einen Halbkreis, ein neues Sauerstofftheilchen dem Zink zugeführt wurde, während ein gleichsam freigelassenes entsprechendes Wasserstofftheilchen am Kupfer auftrat. *Gmelin's* Darstellung stimmt im Wesentlichen mit dieser Ansicht überein, indem er gleichfalls, Seite 5—6 a. a. O., eine gegen das Zink gerichtete Stellung der Sauerstoffatome der in jeder zwischen der Kupfer- und Zinkplatte befindlichen Reihe von Wassermolecülchen, und in dem Augenblicke der Verbindung des Zinkmolecülchens mit dem Sauerstoff gleichsam eine Wiederaussetzung des Wassers annimmt, die dadurch erfolgt, dass der Wasserstoff des zunächst an das Zink gränzenden Wassermolecülchens sich mit dem an demselben zunächstliegenden Sauerstofftheilchen verbindet, welcher Process die ganze Reihe der Wasserstoff- und Sauerstoffatome hindurch stattfindet, wovon die nothwendige Folge ist, dass der Wasserstoff des an das Kupfer gränzenden Wassertheilchens frei bleibt, und mit der vom Zink aus zum Kupfer strömenden — Electricität sich zu Wasserstoffgas verbindet. Da an der Stelle der ersten an das Zink gränzenden Schichte von Wassertheilchen immer wieder eine neue Schichte zersetzt wird, so müssen die Sauerstofftheilchen immer wieder an das Zink herangezogen werden, und hiebei nimmt nun *Gmelin*, statt einer Bewegung durch einen Halbkreis, immer in gleicher Richtung eine Uebereinanderschlebung in Schlangenlinien, also abwechselnd oberhalb und unterhalb eines Wassertheilchens an, welche Art der Bewegung er durch

Nichts besser zu versinnlichen meint, als wenn er sie mit der grossen Chaine in der Tanzkunst vergleicht. Diese Erklärungsweise wendet nun *Gmelin* auch auf die Erscheinungen der sogenannten *Buchholz'schen Kette*, aus zwei über einander geschichteten, oder in einer U-förmigen Röhre von einander getrennten Flüssigkeiten, in welche erstere ein Streifen oder Stück eines Metalls eintaucht, oder welche letztere durch zwei Stücke eines und desselben Metalls, die sich selbst berühren, zur Kette geschlossen sind. Da eine der Flüssigkeiten in jedem Falle stärker chemisch als die andere auf ein solches Metall einwirkt, so wird an diesem der gleiche Process vorgehen, wie in der gewöhnlichen galvanischen Kette am Zink, und die — Electricität, die zu dem andern Metallstück oder zur andern Hälfte des eintauchenden Metalls übergeht, wird auch hier eine analoge Erscheinung, namentlich in vielen Fällen Reduction eines Metalloxyds, die durch den Wasserstoff vermittelt wird, veranlassen; ja in einzelnen Fällen wird von dem chemisch stärker wirkenden Metallstück, wenn etwa hier die prädisponirende Verwandtschaft der concentrirteren und mehr freie Säure enthaltenden Flüssigkeit mitwirkt, der Sauerstoff aus dem Oxyd angezogen werden, während durch ein ähnliches Uebereinanderschieben das Metalltheilchen, welches die dem andern Metallstück zugeführte — Electricität aufnimmt, sich an dieses letztere absetzt.

Eine der schwierigsten Aufgaben für diese Theorie ist die Erklärung der electrischen Ladung einer *Volta'schen Säule*, der gesetzmässigen Zunahme der electrischen Spannung ihrer Pole. Wir verbinden die Darstellung dieser Erklärung mit der näheren Critik derselben für einen eigenen Paragraphen, und indem wir einen Augenblick voraussetzen, dass *Gmelin* über diesen Stein des Anstosses glücklich hinweggekommen ist, wollen wir ihm noch kurz in der Erklärung der Wirkung der *Volta'schen Säule*, in den von ihr abhängigen, so mannigfaltigen chemischen Zersetzungen

folgen. Hier ist es nicht mehr die chemische Thätigkeit des einen Metalls, die den ganzen Process einleitet, es ist nicht mehr die einseitige Thätigkeit der — Electricität, die continuirlich während des Geschlossenseins der galvanischen Kette aus dem Zink entbunden wird und nach dem andern Metalle, dem sogenannten — Metalle, überströmt; an die Stelle der ersteren tritt hier die unmittelbare Thätigkeit der + Electricität selbst, der Process hängt hier gleichmässig von beiden Electricitäten ab, wovon, wenn die Polardrähte (Platindrähte) selbst nicht chemisch sich verändern lassen, die eine, die + Electricität, sich mit den sogenannten electro-negativen Stoffen, Sauerstoff, Chlor, Schwefel und ihren Aequivalenten, die — Electricität dagegen sich mit den sogenannten electro-positiven Stoffen, dem Wasserstoff und den Metallen, verbindet und diese ausscheidet. Auch hier findet dann wieder auf eine ganz consequente Weise die immer wieder erfolgende neue Zusammensetzung der Electrolyten Statt, während immer nur an den Polen die einzelnen zusammengesetzten Electrolyten zerlegt werden; auch hier leistet das Uebereinanderschieben vortrefflich seine Dienste. Da die Pole der Säule eine gleich starke relativ + und — Ladung haben, und darum immer ein gleiches Quantum entgegengesetzte Electricitäten ausströmen, da ferner ein jedes sogenanntes electro-negatives Atom eines Electrolyten gerade so viel + Electricität aufnimmt, als das sogenannte electropositive Atom eben dieses Electrolyten — Electricität, so sieht man hierin den einfachen Grund des von *Faraday* so fest begründeten und so schön aufgeklärten Gesetzes des gleichmässigen Betrages der chemischen Zersetzung an beiden Polen, oder der Ausscheidung der Stoffe, in ihrem Gewichte übereinstimmend mit ihren Aequivalentgewichten; ferner auch den Grund, warum nur Electrolyte von einer gleichen Anzahl von entgegengesetzten Atomen primär galvanisch zersetzt werden können, und die Zersetzung von Electrolyten, die aus einem Atom des einen

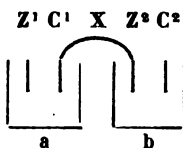
und aus mehreren Atomen eines andern Stoffs bestehen, z. B. Ammoniak, Salpetersäure u. dgl., nur auf eine secundäre Weise erfolgen kann. Man sieht auch leicht ein, dass *Gmelin* einen eigentlich durch die geschlossene Kette oder Säule kreisenden Strom von Electricität, oder eine Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten durch alle an einander gränzende Punkte dieses Kreises leugnet, dass nach ihm das Plus nicht nach dem Minus, und eben so wenig das Minus nach dem Plus überströmt, oder in den zwischen den Polardrähten liegenden Theilen des Electrolyten sich untereinander ausgleichen, indem jede dieser Electricitäten an ihrem Polardrahte unmittelbar selbst verwendet wird, indem sie sich mit dem daselbst auftretenden Stoffe verbindet, oder wenn entweder der eine Polardraht, wie z. B. einer von Zink, oxydirt wird, die $+$ Electricität sich dann unmittelbar mit seiner freiwerdenden $-$ Electricität ausgleicht. Die Schwierigkeit, welche die so berühmt gewordene Wanderung der Stoffe von einem Pole zum andern darbietet, hat *Gmelin* nicht übersehen. Wir werden darauf in einem eignen Paragraphen, wo wir seine Erklärung zugleich beleuchten werden, zurückkommen. Noch bemerken wir, dass *Gmelin* zugiebt, dass besonders bei Anwendung sehr kräftiger *Volta'scher* Säulen ein Theil der Electricitäten an den Polardrähten unverbraucht bleiben kann, welcher dann innerhalb der Flüssigkeit sich zu Wärme ausgleicht.

§ 18.

Gmelin's Theorie der Ladung der *Volta'schen* Säule. Critik derselben.

Wir wollen nunmehr einen wichtigen Theil der Erscheinungen, die im Gebiete des *Voltaismus* vorkommen, nämlich die electriche Ladung der Säule, wie sie *Gmelin* aus seinen Principien ableitet, näher ins Auge fassen.

Wenn auch dem ersten Anscheine nach die Erklärung, welche *Gmelin* von der electricischen Ladung der Endplatten der einfachsten offenen *Volta'schen* Säule, die durch folgendes Schema dargestellt werden kann,



(wo nämlich a und b zwei Zellen vorstellen, in welchen sich verdünnte Schwefelsäure befindet, C^1 und Z^2 die zu einem Plattenpaare durch einen Metalldraht X verbundenen Platten von Kupfer und Zink, und Z^1 und C^2 die Endplatten der einfachen offenen *Volta'schen* Säule, die noch nicht durch einen Metalldraht metallisch mit einander verbunden sind, vorstellen) welche nämlich in dem Zink ¹ sich als —, in dem Kupfer ² sich als + Electricität darstellt (worin bekanntlich auch der Grund liegt, dass nach der chemischen Theorie der + Pol der *Volta'schen* Säule durch den Namen des Kupferpols, und der — Pol durch den Namen des Zinkpols bezeichnet wird), so wie auch des Umstandes, dass, so lange diese beiden Endplatten Z^1 und C^2 nicht metallisch geschlossen sind, so gut wie keine galvanisch-chemische Wirkung, sondern nur eine rein chemische an beiden Zinkplatten stattfindet, welche sich nämlich, unter Entwicklung des Wasserstoffgases, an demselben oxydiren, während bei der metallischen Schliessung der beiden Endplatten augenblicklich die bekannte polare galvanisch-chemische Wirkung auftritt, wenn, sage ich, diese Erklärung, dem ersten Anscheine nach, mit seiner chemischen Theorie des Galvanismus übereinstimmt und gleichsam die Gewähr für dieselbe leistet, so scheint mir die nähere Beleuchtung dieser Erklärung das Willkürliche, ja das gänzlich Unhaltbare derselben ausser allen Zweifel zu setzen. Hören wir diese Erklärung mit seinen eignen Worten: „So

lange die Kette nicht geschlossen, also das Zink der Zelle a mit dem Kupfer der Zelle b nicht verbunden ist, so ist fast bloss die rein-chemische Wirkung möglich. Zwar könnte das Zink der Zelle b die in ihr frei werdende — Electricität in das Kupfer der Zelle a überführen, aber da die im Zink der Zelle a frei werdende — Electricität keinen andern Ausweg hat, als unmittelbar an den Wasserstoff der Zelle a, so wird dieser hier am Zink entwickelt, und da der in der Zelle b freiwerdende Wasserstoff die ihm gebührende — Electricität nicht von der einzeln stehenden Kupferplatte dieser Zelle erhalten kann, so muss er sie unmittelbar von dem Zink aufnehmen, sich also ebenfalls an diesem entwickeln. Aber selbst bei ungeschlossener Kette ist eine ganz schwache galvanisch-chemische Wirkung anzunehmen, vermöge welcher eine sehr geringe Menge Wasserstoff der Zelle a an das Kupfer derselben tritt und — Electricität vom Zink der Zelle b aufnimmt, und eben so ein sehr geringer Theil des in der Zelle b freiwerdenden Wasserstoffs an das Kupfer derselben tritt, aus dessen ruhender Electricität — Electricität aufnimmt und + Electricität frei macht. Hierdurch entsteht eine bei zwei Zellen nur äusserst schwache electrische Ladung, bei welcher das Kupfer der Zelle b wenig + Electricität, und das Zink der Zelle a, weil sich an diesem nicht aller Wasserstoff dieser Zelle entwickelt und also von der freigewordenen — Electricität ein kleiner Theil übrig bleibt, wenig — Electricität enthält.“ Man findet in dieser Erklärung auch nicht die kleinste Spur einer Ursache, welche einen Theil des Wasserstoffs, wie klein er auch sein mag, von den beiden Zinkplatten zu den ihnen gegenüber stehenden Kupferplatten führen sollte, denn dasselbe Raisonement, was für diesen kleinsten Theil des Wasserstoffs gilt, kann für die ganze Menge des Wasserstoffs, welcher sich an den Zinkplatten durch Oxydation entwickelt, geltend gemacht werden. Es sind für alle Reihen (Fäden) von Wassermoleculen, welche sich zwischen den

einander gegenüber stehenden Punkten der Zink- und Kupferplatten befinden, wenigstens bei Platten von ganz gereinigtem Zink, welche die gleichen Erscheinungen darbieten, die ganz gleichen Umstände vorhanden, und bei mit electro-negativen Metallen legirtem Zinke, wo gleichsam eine Menge partieller kleiner geschlossener Ketten gegeben sind, würde der Wasserstoff nur um so fester an das Zink gebunden bleiben, da in diesem Falle die — Electricität, die sich von dem sich oxydierenden Zink dem — Metalle (von dem seine Legirung abhängt) mittheilt, von diesem ohne Hinderniss aufgenommen werden könnte, da an diesem sich kein zwischenliegendes, gleichsam isolirendes Sauerstofftheilchen anlagert. Die schwache + electrische Ladung der Kupferplatte ² (C ²) und die — electrische Ladung der Zinkplatte ¹ (Z ¹) kann also unmöglich ihren Grund in einer Ursache haben, die nicht existirt und von *Gmelin* nicht nachgewiesen ist. Dagegen giebt die Contacttheorie eine genügende Erklärung dieser schwachen electrischen Ladung, indem sie sich auf eine Thatsache gründet, wobei jene Umstände, welche *Gmelin* zu ihrer Erklärung herbeizieht, gänzlich fehlen, und also ihre Mitwirkung als Bedingung derselben ausschliessen. Meinen Versuchen zufolge, wird nämlich die Zinkplatte ¹, wenn sie in eine Zelle a, welche verdünnte Schwefelsäure enthält, eben so wohl —, und die Kupferplatte ², wenn sie in eine Zelle b mit verdünnter Schwefelsäure eingetaucht wird, eben so wohl + geladen, auch wenn das beide Zellen verbindende metallisch geschlossene Plattenpaar gänzlich fehlt, wenn nur die Flüssigkeit jeder Zelle ableitend nach dem Erdboden berührt wird, wie jeder Versuch mit dem Condensator beweist, wo aber freilich für den Zink eine condensirende Platte von Zink, und für das Kupfer eine condensirende Platte von Kupfer angewandt werden muss. Allerdings ist die Ladung des Z ¹ und des C ² etwas stärker, wenn C ¹ und Z ² metallisch geschlossen sind, weil sich dann zu der Wirkung, welche die saure Flüssigkeit für

sich allein auf Z^1 und C^2 ausübt, die electromotorische Wirkung des einfachen Plattenpaares C^1 und Z^2 noch hinzufügt, die in dem gleichen Sinne wirkt, weil von C^1 — Electricität zu Z^1 und $+$ Electricität von Z^2 zu C^2 übergeht, wodurch die electricische Ladung dieser beiden Endplatten gleichsam verdoppelt wird, womit die durch jeden Versuch zu beweisende Thatsache vollkommen übereinstimmt. *Gmelin* findet, indem er auf seinem Wege fortschreitet, die Erklärung der Erscheinungen, welche eintreten, wenn die vorher offene Kette durch einen Metalldraht, der das Zink¹ und das Kupfer² mit einander verbindet, geschlossen wird, als eine nothwendige Consequenz seiner Theorie und als eine Bestätigung derselben. Aber auch hier scheint er mir einem neuen Irrthum unterworfen. Hören wir ihn auch hier: „Da oben angenommen wurde, dass bei einem Plattenpaar die Kraft, welche die galvanisch-chemische Wirkung veranlasst, grösser ist, als die sich dieser Wirkung entgegensetzenden Hindernisse, so muss bei zwei Plattenpaaren und zwei Zellen diese die galvanisch-chemische Wirkung bedingende Kraftdifferenz doppelt so gross sein, da hier zwei Zinkplatten zugleich, vermöge ihrer Anziehung zum Sauerstoff, nach derselben Richtung wirken. Die Folge hievon muss sein:

- 1) Dass in beiden Fällen gleichmässig die rein-chemische Wirkung (im Vergleich mit einer Zelle) ab-, und die galvanisch-chemische Wirkung zunimmt.
- 2) Dass der erzeugte electricische Strom, der sich durch den Schliessungsdraht begiebt, kräftiger ist, und Hindernisse, die sich seinem Durchgange entgegensetzen, eher überwindet, also eine grössere Spannung besitzt.“

Wenn wir auch einen Augenblick von den Thatsachen, die dieser Behauptung widersprechen, und auf die wir so gleich zurückkommen werden, absehen, so lässt sich schon im Allgemeinen dagegen einwenden, dass man durchaus

nicht begreift, wie die Anziehung der einen Zinkplatte zum Sauerstoff die Anziehung der andern zu demselben (wenn auch gleich beide dieselbe Richtung haben) unterstützen und steigern soll. Jede wird eben auf ihrer Seite ihre Rolle spielen, und beide werden die gleiche galvanisch-chemische Wirkung geben. Im Sinne von *Gmelin's* Theorie wird die freiwerdende — Electricität der Zinkplatte ² für die Kupferplatte dasselbe leisten, was nun die freiwerdende — Electricität der Zinkplatte ¹, die nun zur Kupferplatte ² frei übergeführt werden kann, an dieser leistet. Wenn auch die Summe der Kraftdifferenz, welche die galvanisch-chemische Wirkung hervorbringt, die doppelte ist, wenn man die Kraftdifferenzen in Gedanken addirt, so können sie sich doch nicht in der Wirklichkeit zu einander addiren, sondern jede bringt einzeln für sich ihre einfache Wirkung hervor. Es kann daher auch nicht von einer vermehrten Stärke des Stromes, der durch den Verbindungsdraht X des Z ¹ und C ² geht, von einer erhöhten Spannung, wodurch er grössere Hindernisse zu überwäligen im Stande ist, die Rede sein, wenn man nicht zu *Volta's* Theorie seine Zuflucht nehmen will. Aber ausser diesem Raisonnement widersprechen directe Thatsachen entschieden der Behauptung *Gmelin's*. Es ist nämlich durch genaue Versuche, namentlich auch von *Daniells*, bewiesen, dass in einem Apparate, aus wie vielen galvanischen Elementen, in der Form von Zellen, er auch zusammengesetzt sein mag, durchaus keine grössere galvanisch-chemische Action stattfindet, als in einer einzelnen Zelle für sich allein zur galvanischen Kette geschlossen, wohl gemerkt, aber nur unter der Voraussetzung, dass die Reihe von Zellen an ihren beiden Enden so geschlossen wird, dass in jeder der Zellen die gleiche Leitung oder, was dasselbe ist, der gleiche Leitungswiderstand stattfindet, wie in jeder einzelnen Zelle für sich allein untersucht. Diese Bedingung wird am besten durch den sogenannten Tassenkranz, der sich schon von *Volta* herschreibt, erfüllt. Dieses scheinbare, darum

aber nicht weniger sichere Paradoxon, dass ein einzelnes Element eben so viel leistet als hunderte derselben zur Säule geschlossen, folgt so schön und schlagend aus *Ohm's* Theorie, und ist zugleich die beste Gewähr für die Richtigkeit derselben. Es wird Herrn *Gmelin* leicht, von seiner doppelten Kraftdifferenz aus weiter zu raisonniren, und so zu der sich immer mehr verstärkenden Spannung der Pole der Säule und zu der immer grösseren Intensität des Stroms bei Schliessung der Säule zu gelangen. Führen wir auch in dieser Hinsicht seine eignen Worte an: „Mit Vermehrung der Plattenpaare und Zellen müssen diese beiden Erfolge in immer grösserem Maasse eintreten, die rein-chemische Wirkung muss bei geschlossener Kette am Ende beinahe aufhören und die Spannung des electricischen Stroms einen solchen Grad erhalten, dass er die Luft in Funken zu durchschlagen vermag.“

Beleuchten wir aber nun erst eine *Volta'sche* Säule aus 3 Zellen und 3 Plattenpaaren, so werden wir uns überzeugen, dass consequent nach *Gmelin's* Theorie durchaus nichts weiter gewonnen wird, als dass vor der metallischen Schliessung die beiden Endplatten Z^1 und C^3 , was nämlich in diesem Falle die Stelle von C^2 einnimmt, keine grössere electricische Spannung, $Z^1 -$, $C^3 +$, haben können als bei 2 Zellen, und dass das hier anwendbare Raisonnement, consequent fortgesetzt, unwidersprechlich zu dem Resultate führt, dass, wie viele (X) Zellen und Plattenpaare auch mit einander verbunden sein mögen, die beiden Endplatten Z^1 und C^x vor der metallischen Schliessung (denn nur ehe diese erfolgt, kann von eigentlicher Spannung die Rede sein, keine grössere electricische Ladung zeigen können als Z^1 und C^2 bei der einfachsten *Volta'schen* Säule. Gehen wir nämlich von Z^1 aus, so sendet dieses, nach *Gmelin*, einen kleinen Theil Wasserstoff nach dem C^1 und wird in dem Verhältniss —, in welchem das freigewordene Minus von diesem übergeführten Wasserstoff nicht aufgenommen wird. Dieser

Wasserstoff nimmt gerade so viel an Z^2 freigebliebenem und an C^1 übergeführtem Minus auf, als das Z^2 Wasserstoff zum C^2 überführt; es bleibt also in seinem indifferenten Zustande, und da das C^1 das Minus nicht aus einem Null herzugeben braucht, sondern von dem Z^2 empfängt, so bleibt es gleichfalls in seinem neutralen Zustande, beide sind also Null; dasselbe Raisonement lässt sich, wie Jeder leicht einsehen wird, fortsetzen für C^2 und Z^3 , und somit wird das C^3 , das wir nun als die Endplatte in Betracht ziehen, durch den kleinen Antheil Wasserstoff, der zu ihm hinübergeht und der aus einem Null die nöthige Menge Minus anzieht, und nicht mehr bedarf als die Menge, die von Z^2 zu C^2 übergegangen war, da beide Mengen Wasserstoff gleich sind, das C^3 in denselben $+$ Zustand versetzen, in welchen bei der einfachen *Volta'schen* Kette das C^2 versetzt wurde. Auf gleiche Weise können wir nun diese consequente Anwendung von *Gmelin's* Theorie auf alle folgende Zellen und ihre Metallplatten anwenden, und das klar daraus hervorgehende Resultat ist, dass alle Metallplattenpaare, Kupfer und Zink, die metallisch mit einander verbunden sind, Null E zeigen müssen, und die electriche Spannung der beiden Endplatten, die — des Z^1 und die $+$ des C^x , keine grössere sein kann, als die von Z^1 und C^2 bei der einfachsten *Volta'schen* Säule. Wenn *Leopold Gmelin* in den ferneren Erörterungen, die auf diese Erklärungen des Verhaltens einer *Volta'schen* Säule seiner Theorie gemäss folgen, (*Pogg.* Band 44, Seite 16 und 17) die Gleichförmigkeit des Vorgangs in jeder einzelnen Zelle, namentlich das gleiche Quantum von Zinkoxyd, das sich in jeder bildet, den Umstand, dass mit der Zunahme der Plattenpaare die sogenannte örtliche oder rein-chemische Wirkung an jeder Zinkplatte immer mehr abnimmt und immer mehr in eine rein galvanisch-chemische umschlägt, doch nie vollkommen in dieser aufgeht, den Umstand endlich, dass das Quantum von Zersetzung in der Gasentbindungsröhre (der sogenannten

Zersetzungsquelle) stets um etwas hinter der Menge der Wasserzersetzung in jeder einzelnen Zelle zurückbleibt, dass endlich das, was man den electricischen Strom nennt, an jeder einzelnen zur Darstellung desselben unterbrochenen Stelle eines *Volta'schen* Apparats der Stärke nach vollkommen gleich ist dem Strom, der sich aus den Polen eines solchen Apparats ergiesst, als neue Beweise und Gewähr für seine aufgestellte Theorie hinstellt, so verliert diese anscheinende Uebereinstimmung der Theorie mit den Thatsachen ihren Werth gänzlich, da hiebei von ganz falschen Prämissen, wie wir oben nachgewiesen zu haben glauben, ausgegangen ist. Wenn *Gmelin*, *Pogg.* 44, Seite 18, sich in Rücksicht auf die *Zamboni'sche* Säule dahin äussert, dass bei der grossen Anzahl der Plattenpaare derselben, wenn die Säule nicht geschlossen ist, in längerer Zeit die oben auseinandergesetzte Anhäufung von Electricität in den Polplatten eintrete, von geringer Menge, aber hinreichender Spannung, um bei der Schliessung Funken zu geben, so muss die Electricitätslehre gegen eine solche Aeusserung protestiren, da überall, wo wie hier von freier Electricität die Rede ist, die Spannung stets der Menge von Electricität proportional ist, und wenn also an den Enden einer solchen Säule sich die Electricität in Funken entladen lässt, auch eine grosse, nicht wie *Gmelin* will, eine geringe Menge von Electricität vorhanden sein muss, nur dass begreiflich, wegen des grossen Leitungswiderstandes, eine *Zamboni'sche* Säule sich nicht eben so schnell wieder wie ein *Volta'scher* Apparat ladet, oder der Strom bei geschlossener Kette sehr retardirt wird, worin der eigentliche wesentliche Unterschied zwischen beiden Apparaten liegt.

Leopold Gmelin, indem er wohl die Schwäche seines *Raisonnements* in der bisher vorgetragenen Theorie der *Volta'schen* Säule fühlte, hat derselben allerdings in der neuesten Ausgabe seines vortrefflichen Handbuchs der Chemie, 1843. Band I., Seite 364, eine neue Gestalt gegeben,

wodurch sie, dem ersten Anscheine nach, plausibler wird, aber meiner Meinung nach eben so wenig eine strenge Prüfung aushält. Es kam nämlich Alles darauf an, zu beweisen, dass bei der einfachen *Volta'schen*, nicht geschlossenen Kette die Spannung der beiden noch nicht verbundenen Endplatten Z^1 und C^2 doppelt so gross ausfallen müsse als diejenige ist, welche eine Zinkplatte und Kupferplatte, die einander in einer und derselben Zelle gegenüber stehen, zeigen, ehe sie metallisch zur Kette geschlossen sind. Indem er in der Hauptsache von denselben Vordersätzen ausgeht, die der früheren Erklärung zum Grunde lagen, nimmt er nun folgenden neuen Satz auf: „Da dem — Antheile in Z^1 kein + Antheil in C^1 , und dem + Antheile in C^2 kein — Antheil in Z^2 mehr entgegensteht, (indem *Gmelin* consequent richtig annimmt, dass das zwischenbefindliche, metallisch geschlossene Paar C^1 und Z^2 im neutralen electrischen Zustande (Null) sich befinde.) also die electrische Differenz auf die Hälfte vermindert ist, so können sich in Z^1 zwei — Antheile Electricität und in C^2 zwei + Antheile anhäufen, bis das Bestreben der Electricitäten, sich zu vereinigen, ihre weitere Ansammlung hindert.“ Herr *Gmelin* verzeihe mir, wenn ich diese Erklärung ein physicalisches Blendwerk nenne, denn welche Kraft soll es denn sein, welche hier ein Zuströmen von neuer — Electricität zum Zink 1 und von neuer + Electricität zum C^2 bewirkt? War es ja nur die Schwierigkeit, welche die — Electricität fand zum Wasserstoff überzugehen, die ein Zurückbleiben eines kleinen Antheils desselben am Zink und ein Auftreten eines entsprechenden Antheils Wasserstoff am Kupfer, welcher demselben aus seinem Null die erforderliche Menge — Electricität entzog und dasselbe in den + Zustand versetzte. Diese Schwierigkeit müsste ja gewachsen sein, *Gmelin* zeigt aber nirgends einen Umstand, aus welchem dieses Wachsen hergeleitet werden könnte. Die + Electricität im Kupfer ist auch gar nicht unmittelbar abhängig von der — des

Zinks, sondern nur mittelbar, und der Grad ihrer Differenz kann daher auch gar keinen Einfluss auf ihr wechselseitiges Wachsen haben. Auch ist es ganz unrichtig, dass die electricische Differenz in dem einfachsten *Volta'schen* Apparat auf die Hälfte vermindert ist, denn auch hier, wie wenn bloss beide Platten Z und C in einer Zelle einander gegenüber stehen, sind lauter electricisch indifferente Theilchen (Null) dazwischen gelagert. Woher nimmt auch *Gmelin* die Kraft, vermöge welcher das Z^1 neue — Electricität anziehen soll, da es ja nur das Hinderniss war, das seinem Bestreben, sich von der — Electricität zu befreien und dieselbe an den Wasserstoff abzugeben, im Wege stand, was dieses Auftreten von — Electricität bewirkte. Ausserdem ist es nicht einmal richtig und mit den Thatsachen übereinstimmend, dass die — electricische Spannung, die an dem Z^1 , und die +, die an dem C^2 auftritt, die doppelte von derjenigen ist, welche das Z und C zeigen, wenn sie in einer einzelnen Zelle einander ungeschlossen gegenüber stehen, was nach *Gmelin's* Schlussweise nothwendig der Fall sein müsste. Jene Spannungen sind die Wirkungen des Contacts der verdünnten Schwefelsäure mit dem Z und C, sie sind sehr schwach; wenn dagegen, wie in der einfachsten ungeschlossenen *Volta'schen* Säule, die electromotorische Kraft des C^1 und Z^2 , die metallisch mit einander verbunden sind, thätig wird, so tritt nun der ganze Spannungsunterschied zwischen C und Z als — Spannung in dem Z^1 und als + in dem C^2 auf; die Spannung ist vielleicht jetzt vier bis fünfmal grösser geworden, und die einfache Säule hat ihre Ladung erhalten, für welche jene geringere electricische Differenz nach *Gmelin* weder einen genügenden noch richtigen Erklärungsgrund giebt. Den entscheidendsten Beweis, dass die electricische Spannung der beiden Endplatten zu dem bei weitem überwiegenden Theile von der (electromotorischen) Thätigkeit des geschlossenen Plattenpaares abhängt und dass die erste Anregung dazu, wie *Gmelin* als Hauptsatz an die

Spitze seiner Erklärung setzt, nicht von der Endplatte Z^1 auszugehen nöthig hat, beweist aber vollends die Thatsache (und wir möchten den Versuch, der diese Thatsache liefert, das Experimentum crucis nennen), dass dieselbe electricische Spannung in den beiden Endplatten stattfindet, wenn beide aus Kupfer bestehen, wenn also an die Stelle des Z^1 eine Kupferplatte gesetzt wird, wo also der erste chemische Process (nämlich der zwischen Z^1 und der verdünnten Schwefelsäure), der doch nach *Gmelin* das eigentliche Erregungsmittel für die Ladung der Säule ist, gänzlich wegfällt. Nachdem ich, wie ich nicht bezweifeln kann, die Unhaltbarkeit der Erklärung der einfachsten *Volta'schen* Säule und der Stärke der Ladung ihrer Endplatten darge-
than habe, so ist es unnöthig, die fernere Entwicklung des Verhaltens 3,4 und mehrpaariger *Volta'scher* Säulen, wie sie von *Gmelin* gegeben ist, zu beleuchten (Seite 365), da das ganze Gebäude auf einem unhaltbaren Grunde ruht, wozu noch kommt, dass das electricische Verhalten, wie es von *Gmelin* in seinen verschiedenen Schemas der mehrplattigen *Volta'schen* Säulen angegeben ist, den Versuchen durchaus widerspricht. Als Beleg mag indessen eines von diesen Schemas mit dem, was die Erfahrung wirklich zeigt, verglichen werden. Es sollen nämlich in der 4paarigen offenen Säule die Spannungen, von dem Zinkpole ausgegangen, so auf einander folgen:

Z^1	C^1	Z^2	C^2	Z^3	C^3	Z^4	C^4
-4	-2	-2	0	0	+2	+2	+4

aber die Erfahrung lehrt, und die Contacttheorie giebt den hinreichenden Grund dafür an, dass in einer solchen Säule die Metallplatten, die an die flüssige Schichte gränzen, gerade umgekehrt eine gleiche und nicht, wie *Gmelin* will, eine verschiedene Spannung, und die in einem Plattenpaare aneinander gränzenden Metalle umgekehrt eine verschiedene Spannung, und zwar gemäss ihrem Spannungsunterschied, wie ihn die Spannungsreihe an die Hand giebt, und nicht

nach *Gmelin's* Schema eine gleiche Spannung haben. Dem -4 des Z^1 müsste daher in dem $C^1 -4$, und dem $+4$ in C^1 müsste in dem $Z^4 +4$ entsprechen, und wenn überhaupt die Spannungen von solcher Stärke an den Endplatten sich realisiren sollen, so müsste ein Spannungsunterschied von $2\frac{2}{3}$ zwischen Zink und Kupfer, $+$ für das Zink und $-$ für das Kupfer, zum Grunde liegen, und die Folgereihe der Spannungen würde nicht wie die von *Gmelin* angegeben, sondern folgende sein:

$$\begin{array}{ccccccc}
 Z^1 & \overset{\text{---}}{\text{---}} & C^1 & \overset{\text{---}}{\text{---}} & Z^2 & \overset{\text{---}}{\text{---}} & C^2 & \overset{\text{---}}{\text{---}} & Z^3 & \overset{\text{---}}{\text{---}} & C^3 & \overset{\text{---}}{\text{---}} & Z^4 & C^4 \\
 -4 & & -4 & & -1\frac{1}{3} & & -1\frac{1}{3} & & +1\frac{1}{3} & & +1\frac{1}{3} & & +4 & +4
 \end{array}$$

Uebrigens bemerke ich, dass man die schon in der ersten Periode des Voltaismus vorgetragenen und zur eigentlichen Stütze der electromotorischen Theorie dienenden Gesetze der Spannungsverhältnisse einer entweder ganz offenen oder an dem einen Pole abgeleiteten Säule zu seiner Ueberzeugung jeden Augenblick durch Anwendung zweier gleich empfindlicher Condensatoren, die auf zwei gleich empfindliche Goldblattelectrometer aufgeschraubt sind, bestätigen kann.

§ 19.

Einwürfe gegen einige Behauptungen *Gmelin's* in der Erklärung der galvanisch-chemischen Zersetzung.

Wenden wir nun unsere Aufmerksamkeit auf die besonderen Erscheinungen der Zersetzung der Electrolyten durch den electrischen Strom, so scheint namentlich gegen *Gmelin's* Theorie ein Widerspruch darin zu liegen, dass in der Wasserbildung beim Verbrennen des Sauerstoffgases und Wasserstoffgases mit einander diese beiden Stoffe, Sauerstoff und Wasserstoff, sich von ihren Electricitäten trennen, während sie in der

Zersetzungszone scheinbar eine grössere Affinität zu denselben zeigen, indem sie sich wieder mit ihnen verbinden und aus ihrer Einheit im Wasser heraustreten. Diesen Widerspruch glaubt *Gmelin* auf eine leichte Weise (*Pogg.* 44, Seite 20) durch eine arithmetische Abschätzung der in beiden Fällen einander entgegenwirkenden ruhenden und trennenden Affinitäten lösen zu können. Zu diesem Zwecke giebt er der Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff den Werth von 9, der der beiden entgegengesetzten Electricitäten zu einander den Werth von 2, endlich der des Sauerstoffs zum $+$ den Werth von 5, und derjenigen des Wasserstoffs zum $-$ den gleichen. In der Wasserbildung sollen die Affinitäten der entgegengesetzten Electricitäten zu einander, und des Sauerstoffs zum Wasserstoff gleichmässig thätig sein, und da ihre Summe gleich 11 das Uebergewicht hat über die Summe $5 + 5 = 10$ der ruhenden Affinitäten, welche die Gase in ihrem Zustande zu erhalten streben, so soll die Wasserbildung ein nothwendiges Resultat davon sein. In der Zersetzungszone einer *Volta'schen* Säule fällt die Affinität der entgegengesetzten Electricitäten zu einander, die durch die schlecht leitende, ja für so schwache Spannung gleichsam isolirende Schichte des Electrolyten von einander getrennt sind, hinweg, und es findet also hier ein Uebergewicht der Affinitäten beider Grundstoffe zu den entgegengesetzten Electricitäten $5 + 5$ auf jede Seite über die Affinität 9, durch welche der Sauerstoff und Wasserstoff mit einander verbunden sind, Statt, wovon die Zersetzung des Wassers das nothwendige Resultat ist. *Gmelin* scheint mir aber hierbei übersehen zu haben, dass zwar auf jeder Seite an jedem einzelnen Polardraht die Affinität 9 der Zersetzung entgegenwirkt, dass aber nicht auf jeder Seite die volle Summe der zersetzenden Affinitäten gleich 10 thätig ist, sondern an jedem Pole nur die Kraft gleich 5, also nach einer solchen Rechnung die Zersetzung nicht zu Stande kommen könnte. Freilich können wir nicht unbemerkt

lassen, dass, wenn wir auch die Rechnungsweise *Gmelin's* als unrichtig ansehen müssen, ihm allerdings eine Ausflucht übrig bleibt, nämlich die, dass von den beiden ruhenden Affinitäten $9 + 9$, 9 abgezogen werden muss, sofern die Affinität der sich continuirlich wieder zu Wasser verbindenden freigewordenen Sauerstoff- und Wasserstoffmolecüchen entgegenwirkt, so dass also im Ganzen nur die ruhende Affinität mit einer Kraft von 9 übrig bleibt, über welche die Summe der zerlegenden Affinitäten $5 + 5$ das Uebergewicht hat. Nur liesse sich dagegen wieder erinnern, dass der Sauerstoff erst von seinem Wasserstoff, und der Wasserstoff von seinem Sauerstoff getrennt sein muss, ehe die gleichsam losgebundenen Wasserstoff- und Sauerstoffmolecüle sich wieder zu Wasser verbinden können.

Wenn *Gmelin* nach seiner Theorie mit scheinbarer Leichtigkeit die mannigfaltigen Abänderungen in den Erscheinungen der galvanischen Kette zu erklären weiss, wie dies von ihm, *Gmelin* Chemie, Bd. I., Seite 303, i No. 1 bis 4, geschehen ist, so hätte er doch bei dem Steine des Anstosses, den ihm das amalgamirte Zink durch seine Wirkung in der galvanischen Kette entgegenstellte, und über den er nicht hinwegkommen kann, bedenklich machen sollen. Er drückt sich nämlich über das Verhalten des amalgamirten Zinks unter No. 5 so aus: „Eine umgekehrte Wirkung (nämlich wie Legirungen des Zinks mit andern Metallen) äussert ein Ueberzug des Zinks mit Quecksilber; das amalgamirte Zink zeigt mit Wasser und verdünnter Säure bloss die galvanisch-chemische, gar nicht die rein chemische Wirkung. Welche Ursache hier den directen Uebertritt der negativen Electricität vom Zink zum Wasserstoff hindert, bleibt zu erforschen.“

Es muss jedem Unbefangenen einleuchten, dass da in dem Augenblicke, da die beiden Metalle, amalgamirtes Zink und Kupfer, metallisch verbunden werden, die galvanisch-

chemische Wirkung in ihrer grössten Stärke eintritt, in der wechselseitigen Berührung der Metalle die nächste und unmittelbare Ursache derselben liegen, dass durch diese Berührung eine neue Kraft gesetzt sein muss, eine Kraft, die ja auch durch andere Erscheinungen ausser allen Zweifel gesetzt ist, und nimmermehr weder eine blosser Tendenz zur Anziehung, noch eine wirkliche Anziehung zwischen dem amalgamirten Zink und Sauerstoff, von der sich ja vor der Schliessung der Kette keine Spur zeigte, wie Herr *Gmelin* selbst zugiebt, diese Ursache sein kann.

Wegen des unmittelbaren Zusammenhangs mit No. 5 können wir nicht umhin, auf die seltsame Erklärung unter No. 6 hinzuweisen, nach welcher die Salpetersäure die rein chemische Wirkung mehr begünstigt als das Wasser, letzteres dagegen mehr die galvanisch-chemische, dass nämlich die grössere und mehr hervorragenden Theile des Stickstoffoxyds den unmittelbaren Uebergang der — Electricität zu denselben mehr erleichtern, während den bescheiden zurücktretenden kleineren Wasserstofftheilchen der Sauerstoff mehr in den Weg tritt, und demnach die — Electricität gleichsam dadurch gezwungen wird, den Weg durch den Metalldraht nach dem Kupfer zu nehmen und dadurch die chemische Wirkung in die galvanisch-chemische umzuändern. Wir nennen diese Erklärung seltsam, weil uns die Grösse der Atome überall unbekannt ist, und es wohl möglich wäre, dass das Wasserstoffatom einen grösseren Raum einnimmt als das Stickstoffoxydatom; sie ist aber auch nicht einmal mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen, da bekanntlich die Salpetersäure, dem Wasser beigemischt, die galvanisch-chemische Wirkung ungemein befördert, ja in der sogenannten *Becquerel'schen* Platinkette oder in der Kohlenzinkkette ein so kräftiges Agens ist.

§ 20.

Einwurf gegen *Gmelin's* Theorie, aus der Ueberführung der Stoffe von einem Polardraht zum andern hergenommen.

Wir haben schon oben, bei Beleuchtung der Erklärungsweise *Schönbein's*, auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche die gesetzmässige Ueberführung der sogenannten Annioné und Kathione zu ihren entsprechenden Polen dieser Erklärungsweise entgegenstellt. Sie scheint uns indessen noch einen entschiedeneren Widerspruch gegen *Gmelin's* Theorie darzubieten, da *Schönbein* sich durch seine abwechselnden Polarisationen und Depolarisationen, was einer sogenannten Fortleitung der Electricität gleichgesetzt werden kann, zu helfen weiss. *Gmelin* hat diese Schwierigkeit selbst gefühlt, glaubt sie aber beseitigen zu können, indem er das Gesetz in seiner Allgemeinheit bestreitet, und zur Begründung seines Widerspruchs selbst eine Reihe von Versuchen aufstellt. Er bemerkt überdies, dass in den zur Begründung des allgemeinen Gesetzes von Andern angestellten Versuchen nicht immer die Umstände beseitigt waren, welche auf mechanische Weise zur Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern beitragen konnten, namentlich die Bewegung und Mischung der Flüssigkeiten durch die Gasentwicklung die Ueberführung der einen Flüssigkeit zur andern durch gewöhnliche Haarröhrchenanziehung bei Anwendung von Amianth oder Baumwolle, und durch Endosmose bei Anwendung von Blasen. Wir müssen indessen bemerken, dass ein so genauer und umsichtiger Experimentator wie *Humphrey Davy*, dem wir vorzüglich diese grosse Entdeckung der Ueberführung verdanken, auf diese störenden Einflüsse gewiss Rücksicht nahm, dass namentlich in den Fällen, wo ein Mittelgefäss zwischen den beiden Gefässen, in welche die Poldrähte eintauchten, angewandt wurde, eine

solche Störung wenigstens nicht in dem Umfange eintreten konnte, um den angegebenen Erfolg hervorzubringen; dass namentlich *Davy* die gehörige Rücksicht auf das verschiedene Niveau der Flüssigkeiten nahm, um einem Uebergange durch heberförmige Thätigkeit entgegen zu wirken. Wenn man alle Versuche, welche *Gmelin* in *Pogg.* 44 B, Seite 28—30 beschreibt, und die von demselben in seiner Chemie wieder angeführt sind, näher ins Auge fasst, und damit die Thatsachen, welche wir vorzüglich *Davy* verdanken, und welche ich in der zweiten Abtheilung des 4ten Bandes des physicalischen Wörterbuchs, Seite 910 und folgende, ausführlich mitgetheilt habe, vergleicht, so scheinen mir doch unauflöslliche Schwierigkeiten für *Gmelin's* Theorie übrig zu bleiben und sich die Nothwendigkeit der Annahme eines Durchganges der Electricität durch die Electrolyten aufzudringen. Es kann zwar keinem Zweifel unterworfen sein, dass bei diesem Uebergange der Stoffe von einem Pole zum andern die Affinitäten der ponderabeln Stoffe gegen einander, durch welche ihre Verbindung mit den Electricitäten, welche sie fortleiten, aufgehoben wird, eine wichtige Rolle spielt, wie *Davy* selbst zuerst richtig durch die schönen Versuche nachgewiesen hat, in welchen z. B. Baryt oder Strontian auf ihrem Wege durch Schwefelsäure oder eine Auflösung eines schwefelsauren Salzes, so wie die Salzsäure auf ihrem Wege durch salpetersaures Silber aufgehalten wurden; es ist ferner diesen Affinitäten zuzuschreiben, dass durch den wechselseitigen Austausch der Bestandtheile, wenn Auflösungen von Salzen aneinander gränzen, eine Säure, die von dem — Pole zum + Pole, und umgekehrt eine Base, die von dem + zum — Pole übergeführt werden sollte, auf ihrem Wege zurückgehalten wurde, und an ihrem Ziele nicht anlangte, weil der Versuch entweder nicht lange genug fortgesetzt wurde, oder weil die neue Verbindung vermöge der Grösse der Verwandtschaft der ponderabeln Stoffe, welche durch die Electricität, die in einer grössern Entfernung nicht

mit ihrer ganzen Intensität wirken kann, oder vermöge des Hindernisses, welche die Cohesion der neuen Verbindung der zersetzenden Kraft entgegenstellte, nicht zerlegt werden konnte. Wir räumen auch gerne ein, dass in solchen Fällen das von *Gmelin* beliebte Uebereinanderschieben der Stoffe, unter Beihülfe der blossen Verwandtschaftskraft, für manche Erfolge eine genügende Erklärung an die Hand giebt. Indessen behaupten wir dreist, dass in einzelnen Fällen eine solche Erklärung von *Gmelin* im Widerspruch mit den bekanntesten Verwandtschaftsgesetzen aufgestellt ist, und dass in den meisten der beschriebenen Versuche das Nichterscheinen eines Stoffes an dem Pole, zu welchem er hätte übergeführt werden sollen, keinen Beweis gegen das allgemeine Gesetz liefert, sondern auf die bereits angegebene Weise erklärt werden kann. Wir wollen zum Belege des Angeführten unter andern den Versuch No. 15 in *Pogg.* und die von *Gmelin* gegebene Erklärung beleuchten. In diesem Versuche befand sich in einer U-förmigen Röhre in dem einen Schenkel am $+$ Polardrahte salpetersaures Kupferoxyd, in dem untern horizontalen Theile der Röhre salpetersaurer Kalk, in dem andern Schenkel am $-$ Polardrahte Salmiak. Das Resultat dieses Versuches war freigewordene Salpetersäure am $+$ Pole, ohne dass daselbst Chlor aufgetreten war, und in dem Schenkel am $-$ Draht Ammoniak, aber keine Spur von Kupfer. Diesen Erfolg erklärt nun *Gmelin* auf folgende Weise: „Es vereinigt sich die $+$ Electricität mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds und mit der Salpetersäure, und setzt sie somit in Freiheit; das durch Uebereinanderschiebung an der Gränze zwischen salpetersaurem Kalk freiwerdende Kupfer vereinigt sich hier mit dem Sauerstoff des Kalkes und der Salpetersäure des Kalksalzes; somit wird durch weitere Uebereinanderschiebung an der Gränze, zwischen dem Kalksalze und dem Salmiak, Calcium ausgeschieden, welches sich hier mit dem Chlor des Salmiaks vereinigt, während am $-$ Pole der Wasserstoff

der Salzsäure und das Ammoniak des Salmiaks mit der eintretenden — Electricität vereinigt, freigemacht werden.“ Hier kann man zuerst mit Recht fragen, durch welche Affinität wird das am $+$ Pole reducirte Kupfer nach der Gränze zwischen der Auflösung des salpetersauren Kupferoxyds und des salpetersauren Kalkes hingeführt, *Gmelin* muss doch zugeben, dass das salpetersaure Kupferoxyd als solches durch Uebereinanderschieben nach dem $+$ Polardraht hingeführt wird, da ja an demselben gleichzeitig die $+$ Electricität mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds und mit der Salpetersäure sich verbinden soll. Selbst für dieses salpetersaure Kupferoxyd ist keine andere fortschiebende Affinität zu finden, als die des Wassers, die wir auch gerne zugeben können, ohne dass darum die Unmöglichkeit der Fortschiebung der metallischen Kupfertheilchen bis zu der angegebenen Gränze beseitigt ist, indem man vergeblich auf diesem Wege nach einer anziehenden Affinitätskraft sucht. Dann widerspricht es aber auch allen bekannten Affinitätsgesetzen, dass das metallische Kupfer der Kalkerde ihren Sauerstoff entziehen, und sich mit ihrer freigewordenen Salpetersäure verbinden könnte, da die Verwandtschaft des Calciums zum Sauerstoff plus derjenigen der Kalkerde zur Salpetersäure die des Kupfers zum Sauerstoff plus derjenigen des Kupferoxyds zur Salpetersäure bei weitem überwiegt. Dieselbe Schwierigkeit, die der Fortbewegung der Kupfertheilchen entgegen steht, macht sich auch gegen die Fortbewegung der Theilchen des Calciums geltend, wozu noch kömmt, dass das freigewordene Calcium in Berührung mit Wasser sich keinen Augenblick als solches behaupten, sondern sich durch Zersetzung desselben wieder in Kalkerde umwandeln müsste (womit nothwendig auch eine Entwicklung von Wasserstoffgas in dieser Flüssigkeit gegeben sein müsste, die doch gänzlich fehlt), und also nur als Kalkerde an der Gränze der Salmiakauflösung und der salpetersauren Kalkerde anlangen und sich nicht mit dem Chlor verbinden könnte.

Alle hier vorkommenden Erscheinungen, soweit sie von *Gmelin* angegeben sind, scheinen mir mit dem Gesetz der Ueberführung in keinem Widerspruche zu stehen und genügend erklärlich zu sein, sobald man nur die Thatsache festhält, die Herr *Davy* durch viele Versuche bewiesen hat, dass nämlich, wenn zwischen zwei Electrolyten, die unmittelbar an die Polardrähte gränzen, ein dritter in der Mitte liegt, die Base derselben stets früher am — auftritt als die Base des Electrolyten, der sich am + Pole befindet, und die Säure des in der Mitte befindlichen Electrolyten früher am + Pole als die Säure des Electrolyten, der den — Polardraht umgiebt. So erscheint demnach die Kalkerde früher am — Pole als das Kupferoxyd, das sich auf seinem Wege dahin mit der Salzsäure verbindet, die ihm gleichsam entgegenkommt, und die Salpetersäure beider Flüssigkeiten, sowohl des salpetersauren Kupferoxyds als des salpetersauren Kalks, sammelt sich daselbst früher an als die Salzsäure, die von dem — Pole aus fortgeführt wird. Dieselbe Erklärung findet bei allen übrigen Versuchen *Gmelin's* Statt. In denjenigen Fällen, wo kein Silber weder metallisch sich am — Pole ausschied, noch auch als Silberoxyd dahin geführt wurde, sondern sich als Hyperoxyd des Silbers an dem — Pole absetzte (Versuch 16), so wie da bei Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd sich eben so wenig metallisches Blei am — Pole absetzte, als Bleioxyd in der Röhre sich befand (sondern nur Hyperoxyd des Bleis am + Pole auftrat, Versuch 11—12), war es offenbar die grosse electro-negative Natur dieser beiden Hyperoxyde, die unter den angegebenen Bedingungen, nämlich durch Anziehung des Sauerstoffs, sich bilden konnten, welche sie an dem + Pole, gleichsam nach Art einer Säure oder der am meisten electro-negativen Stoffe (Sauerstoff, Chlor) zurückhielt. In Rücksicht auf den Versuch 16, müssen wir bemerken, dass *Gmelin* versäumt, die zwischen den beiden Schenkeln befindliche Flüssigkeit in *Pogg.* anzuführen, welche

aus einer Salpeterlösung bestand, wie aus der Anführung eben dieses Versuches (es ist nämlich der letzte, Seite 418 seiner Chemie beschriebene) hervorgeht, denn nur so ist nach der von uns gegebenen Erklärung begreiflich, warum während der Dauer des Versuchs, der nur mit einer schwachen Volta'schen Säule angestellt ward, keine Schwefelsäure in der $+$ Röhre auftrat.

§ 21.

Einwurf gegen *Gmelin's* Theorie, aus den allgemeinen Gesetzen der Electricitätserregung hergenommen.

Ich schliesse diese Controverse gegen *Gmelin's* Theorie, deren Länge in der grossen Autorität, die ein solcher Meister mit Recht besitzt, ihre Rechtfertigung finden wird, mit einem Einwurfe, der zwar nicht gegen die chemische Theorie im Allgemeinen, aber gegen die Form, in welcher sie von *Leopold Gmelin* aufgefasst ist, mir sein volles Gewicht zu haben scheint.

Nach *Gmelin's* Theorie tritt die Electricität immer nur einseitig, und zwar in den meisten Fällen, wo der Process von einem sogenannten Anion (Sauerstoff, Chlor, Schwefel) ausgeht, als — Electricität, in den wenigen Fällen dagegen, wo ein Kathion ihn bestimmt, wie bei Anwendung eines Hyperoxyds als Erreger, wo der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Hyperoxyds verbindet, als $+$ Electricität auf. In der gewöhnlichen einfachen galvanischen Kette wird nämlich, ihm zufolge, aus dem Zink oder irgend einem andern Metall, welches denselben vertritt, ganz einseitig die — Electricität durch den Sauerstoff, der selbst nur durch Affinität thätig ist, und in welchem durchaus kein electrischer Gegensatz entgegentritt, ausgeschieden. Nun führen aber alle Erscheinungen der Electricitätserregungen, insbesondere

die der Reibungselectricität, der Thermoelectricität, so wie auch die Erscheinungen der Electricitätserregung durch den Contact zweier verschiedener Körper zu dem Gesetze, dass alle freie Electricität stets aus dem Null, welches dem Erregungsprocesse vorhergegangen ist, sich entwickelt, und dass jeder Menge von $+$ oder $-$ Electricität, welche in diesen Processen frei geworden ist, eine durchaus gleiche Menge von $-$ oder $+$ Electricität, die damit vorher Null gebildet hatte, entspricht. *Gmelin* nimmt allerdings in manchen Fällen die Wärme, die, ihm zufolge, jenes Null oder jene electricische Indifferenz ist, zu Hülfe, und in diesen Fällen muss auch er sich dem allgemeinen Gesetze unterwerfen. Wie lässt es sich nun erwarten, dass in dem wichtigsten Gebiete der Electricitätserregung, dem der galvanisch-chemischen Thätigkeit, dieses Gesetz nicht auch gelten sollte. Und doch suchen wir vergeblich ein Plus, das dem aus dem Zink freigewordenen Minus entspräche, welches vielmehr ganz isolirt auftritt. In dieser Hinsicht schliessen sich ohne allen Zweifel *de la Rive's* und *Schönbein's* Ansichten den allgemeinen Gesetzen der Electricitätserregung genau an, indem ersterer in allen galvanisch-chemischen Processen gleiche entgegengesetzte electricische Ströme von plus und minus, letzterer durch Induction erzeugte electricische Polarisation annimmt, die in der Hauptsache die gleiche Bedeutung hat. Wenn daher auch *Gmelin's* Theorie in dem engeren Kreise, für den sie zunächst bestimmt ist, ausreichen möchte, wenn sie ein die Erscheinungen desselben umfassendes Princip aufstellt, so dürfen wir doch nie vergessen, dass ein grosser Zusammenhang in der Natur stattfindet, und dass wir nur dann das rechte Princip gefunden haben, wenn es alle Erscheinungen, die zu einer grossen Classe gehören, in Harmonie und Uebereinstimmung bringt.

§ 22.

Indirecter Beweis gegen die Contacttheorie. Einwurf *Faraday's* und *Leopold Gmelin's* gegen dieselbe, aus der gänzlichen Unhaltbarkeit des Begriffs der electromotorischen Kraft hergenommen.

Wenn wir die Einwürfe, welche die Gegner der Contacttheorie aus den Thatsachen, die die galvanisch-chemischen Erscheinungen darbieten, herleiten, namentlich denjenigen Thatsachen, welche *Faraday* scheinbar durch eine so grosse Menge von Versuchen constatirt hat, durch welche bewiesen sein soll, dass nur da, wo chemische Thätigkeit auftritt, Electricitätserregung parallel läuft, dagegen, wo diese Bedingung fehlt, die sogenannte electromotorische Kraft, wenn sie auch gleich vorhanden sein müsste, doch ohne alle Wirkung ist, aus welcher Wirkungslosigkeit eben auch die Unrichtigkeit ihrer Annahme und die Festigkeit des chemischen Erklärungsprincipes folgt, wenn diese Einwürfe, sage ich, gleichsam einen directen Beweis gegen die *Volta'sche* Theorie aufstellen, so haben *Faraday*, *Gmelin* und Andere dieselbe noch auf eine gleichsam mehr indirecte Weise zu widerlegen versucht, indem sie behaupten, dass der Begriff einer electromotorischen Kraft, wie ihn die Theorie zum Grunde legen muss, ein ganz unhaltbarer sei, dass er einen Widerspruch in sich selbst enthalte, dass er Merkmale an sich trage, die keiner wahren physischen Kraft zugeschrieben werden können, vielmehr in ihrer Nichtigkeit erscheinen, sobald man das Wesen einer solchen Kraft den Thatsachen gemäss bestimmt, dieses ihr Wesen als Ursache aus ihren erfahrungsmässigen Wirkungen folgerecht ableitet.

Faraday hat diesen wichtigen Einwurf mit den Worten eines englischen Physikers, dem er in dieser Hinsicht vollkommen beistimmt geliefert, und ohne mich daher auf eine

nähere Prüfung einiger sehr unklar vorgetragener Schwierigkeiten, die *Faraday* am Ende seiner Abhandlung den Bestimmungen der electromotorischen Kraft entgegengestellt hat, einzulassen, theile ich diesen Einwurf selbst mit, da er *Faraday* unwiderleglich scheint. In der Anmerkung, womit *Faraday's* Aufsatz schliesst, heisst es nämlich: „*Dr. Roget* (der hier gleichsam als der Stellvertreter *Faraday's* zu betrachten ist) ist durch die Thatsachen der Wissenschaft ein Anhänger der chemischen Theorie;“ allein die schlagendste Stelle, welche ich nun hervorzuheben wünsche, ist der folgende § im Artikel Galvanismus. — Von der *Volta'schen* Contacttheorie sprechend, sagt er: „Wäre irgend ein ferneres Raisonement erforderlich sie umzustürzen, so liesse sich ein mächtiges Argument aus folgender Betrachtung hernehmen. Vermöchte eine Kraft zu bestehen, welche die von der Hypothese ihr zugeschriebene Eigenschaft besässe, nämlich einer Flüssigkeit einen unausgesetzten Impuls in einer constanten Richtung zu ertheilen, ohne durch ihre eigne Wirkung erschöpft zu werden, so würde sie wesentlich verschieden sein von allen Kräften in der Natur. Alle Kräfte und Quellen von Bewegung, mit deren Operationen wir bekannt sind, werden, wenn sie ihre eigenthümlichen Wirkungen ausüben, verausgabt in demselben Verhältniss als diese Wirkungen hervorgebracht werden; und daraus entspringt die Unmöglichkeit, durch sie einen immerwährenden Effect, oder mit andern Worten, eine immerwährende Bewegung hervorzubringen. Allein die electromotorische Kraft, welche *Volta* den in Contact stehenden Metallen zuschreibt, ist eine Kraft, welche, so lange der von ihr in Bewegung gesetzten Electricität ein ungehinderter Lauf gestattet ist, niemals verbraucht wird, und fortwährend mit unverminderter Kraft erregt wird in der Erzeugung eines unaufhörlichen Effects. Gegen die Wahrheit einer solchen Voraussetzung sind alle Wahrscheinlichkeiten nur unendlich.“

Gmelin schliesst sich diesem Einwurfe an und findet das Schlagende desselben gerade darin: dass ein Perpetuum mobile aus der electromotorischen Kraft hervorgehe, welches einen Widerspruch enthalte. „Es bedarf hierzu, wie *Gmelin* anführt, nur zweier Metalle und einer Flüssigkeit, deren Bestandtheile keine Verbindung mit den Metallen eingehen. Der in sich selbst zurückkehrende Strom, den sie fortwährend erregen, kann vermittelt electro-magnetischer Vorrichtungen Bewegungen bewirken, ohne durch diesen Kraftaufwand geschwächt und endlich vernichtet zu werden, und zersetzt vielleicht zu gleicher Zeit die Flüssigkeit, z. B. Wasser; damit dieses keiner Erneuerung bedürfe, lasse man das aufsteigende Knallgas in ein Gefäss mit Platinschwamm treten, in welchem es sich wieder zu Wasser vereinigt und als solches zu den Metallen zurückfliesst. So ist das Perpetuum mobile fertig.“ *Gmelin* fügt noch mit *Faraday* hinzu: „Eine Thätigkeit ruft die andere hervor; die Reibungselectricität entsteht in Folge mechanischer Bewegung; die Thermo-Electricität hängt mit der Bewegung der Wärme zusammen, aber die Contactelectricität entsteht aus Nichts, ist eine Schöpfung von Kraft.“

§ 23.

Nähere Bestimmung des Wesens einer wahren physischen Kraft an der Schwere. Beleuchtung einer falschen Ansicht der Schwerkraft und der Ursache des freien Falls der Körper.

Das Verkennen des wahren Wesens einer ächten physischen Kraft scheint mir darauf zu beruhen, dass man Kraft als primitive Ursache von abgeleiteter Ursache nicht gehörig unterschieden hat. Wie sehr die Meinung, dass eine Wirkung nur von einer Ursache abhängt, die gleichsam in jener aufgeht, dass jede Thätigkeit gleichsam die Verausgabung

einer andern voraussetzt, die selbst wieder gleichsam von einer Nahrung abhängt, die sie immer wieder erzeugt und die immer wieder herbeigeschafft werden muss, sieht man aus mehreren hie und da vorgetragenen Behauptungen. Als man damit umging, den durch den electricischen Strom einer galvanischen Kette oder *Volta'schen* Säule erzeugten und unterhaltenen Electromagnetismus als bewegende Kraft der Dampfkraft zu substituiren, wurde scheinbar sehr sinnreich bemerkt, dass dabei in der Hauptsache Nichts gewonnen werden könne, indem zur Erzeugung und Unterhaltung des electricischen Stroms gerade eben so viel Aequivalente von Zink durch Oxydation verzehrt werden müssen, als unter dem Dampfkessel in den Steinkohlen oder Coaks Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung (Oxydation) verzehrt wurden, und dass es das immer wieder erneuerte Verzehrwerden des Zinks oder des Kohlenwasserstoffs sei, was die hier erregte bewegende Kraft erzeuge, die im Wesentlichen identisch sei, ob sie nun in dem einen Falle sogleich und bloss als Wärme, oder in dem andern Falle als Ausgleichung der Electricitäten auftrete, deren Quantität gerade so viel Wärme erzeugen müsse, um eine gleiche Bewegung hervorzubringen wie die durch das Verbrennen erzeugte Wärme. Dieselbe Ansicht gleichsam einer fortdauernden Ernährung einer Kraft oder einer fortdauernden neuen Erzeugung derselben durch einen immer wieder erneuerten chemischen Process, und also Herbeischaffung der Nahrung für denselben, d. h. der Materien, die sich in demselben ausgleichen, hat man in der Erklärung der Lebenserscheinungen geltend gemacht, indem man eine Lebenskraft als ein blosses Phantom verwarf und ihre Thätigkeit als in allen Fällen nur abhängig von der Thätigkeit dieses Processes ansah. Wenn wir indessen die Verkettung der Ursachen und Wirkungen bis zu ihren ersten Anfängen verfolgen, so gelangen wir erst zu den wahren Kräften der Natur, zu den primitiven Ursachen, die zu ihrer Thätigkeit keine

andere erfordern, die ihnen vorangeht, die keine Nahrung in dem eben angeführten Sinne erheischen, die gleichsam aus einem unerschöpflichen Grunde Bewegungen immer wieder neu anfachen und vorhandene unterhalten und beschleunigen können. Wenn es vollkommen wahr ist, dass in der Natur keine Bewegung vernichtet werden kann, oder dass, wie man sich ausdrückt, das Quantum der einmal vorhandenen Bewegung unverkümmert und unvermindert bleibt, und wenn in diesem Sinne auch jeder abgeleiteten Ursache der Charakter der Unzerstörbarkeit zukömmt, so gehört zu den Charakteren einer primitiven Ursache, d. h. einer wahren physischen Kraft, noch das Merkmal der Unerschöpflichkeit. Am besten werden sich diese Merkmale durch die nähere Betrachtung der Schwere entwickeln lassen, welche die thätigste und am weitesten verbreitete Naturkraft (primitive Ursache) ist, gleichsam die Weltseele, welche das Leben der grossen Massen, von deren Bewegungen die Ordnung des Alls abhängt, unzerstörbar und unerschöpflich unterhält, ohne dass sie von aussen irgend einer Nahrung bedarf, die ihre Thätigkeit immer wieder anfacht. Ein aller Beachtung werther Aufsatz von *J. R. Mayer* (Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 42, Seite 233), der gerade diesen Gegenstand, den wir hier betrachten, zu seiner Aufgabe gemacht hat, wird uns die beste Gelegenheit geben, diese Sache näher zu beleuchten, und, wie wir hoffen, das Irrige der Ansichten, die derselbe aufgestellt hat und die mit dem von uns Behaupteten in einem directen Widerspruche stehen, nachzuweisen.

Herr *Mayer* geht ganz richtig von dem Satze aus, dass Kraft und Ursache von Wirkung identisch ist und dass die Wirkung das Maass für diese Kraft ist, aber sein erster Irrthum besteht darin, dass er diese Ursache C der Wirkung E gleich setzt und sie in dieser Wirkung aufgehen, gleichsam verausgabt werden lässt, indem er ausdrücklich sagt:

„Hat die gegebene Ursache C eine ihr gleiche Wirkung E hervorgebracht, so hat eben damit C zu sein aufgehört.“ Dieser Satz hat nur seine Gültigkeit und Wahrheit für abgeleitete Ursachen, aber nicht für primitive, für diejenigen, welche allein wir im engeren Sinne Kräfte nennen dürfen und deren Unzerstörlichkeit Herr *Mayer* selbst im Anfange seines Aufsatzes einräumt. Solche abgeleitete Ursachen wirken namentlich in der Mittheilung und Fortpflanzung der Bewegung, und es ist ganz richtig, dass eine vorher ruhende Kugel, wenn sie in Bewegung gesetzt worden ist und dadurch Kraft empfangen hat, wenn sie selbst keine wahre Kraft repräsentirt, sondern ihre Kraft gleichsam nur zu Lehn trägt, eine abgeleitete Ursache ist, allerdings von der ihr mitgetheilten Bewegung so viel verliert, als sie einer Kugel, die durch sie bewegt wird, Bewegung mitgetheilt hat. Für diesen Fall und überhaupt für alle Erscheinungen der Mechanik, für die Fortpflanzung der Bewegung durch ein verwickeltes System von Maschinen, Rädern, Hebeln u. s. w. gilt dieser letztere Satz unbedingt, aber er gilt nicht, wenn man ihn weiter auf das *Primum movens* ausdehnt, wie namentlich schon die einfache Betrachtung beweist, dass dieselbe Menge von Wärme, welche durch Verwandlung einer gewissen Menge Wasser in Dampf ein gewisses Quantum von Expansivkraft (entlehnte Kraft) des Wasserdampfes, und durch diese ein gewisses Quantum von Bewegung hervorgebracht hat, bei dem Rückgang dieses Dampfes zu Wasser mit seiner unzerstörten Kraft wieder hervortritt, ein gleiches Quantum von Wasser in Dampf verwandeln kann, und durch immer neue Wiederholung desselben Vorgangs denselben Erfolg in Infinitum wieder hervorzubringen vermag, ohne damit aufgehört zu haben Wärme zu sein, und mit ihrer unzerstörten, unzerstörbaren und unerschöpflichen Repulsivkraft zu wirken. Herr *Mayer*, indem er von dieser ersten, unserer Meinung nach, irrigen Auffassung einer wahren Kraft ausgeht, giebt scheinbar zu, dass diese Kraft

C. quantitativ unzerstört sei, weil sie nämlich mit ihrer gleichen Quantität nun in E. auftrete, in der That aber als C. zu existiren aufgehört habe, bemerkt aber zugleich, dass eine solche Ursache C. qualitativ sich habe verändern, d. h. in E. eine neue Form annehmen können. In dem Fortgange seines Aufsatzes unterscheidet Herr *Mayer* zweierlei Classen von Ursachen, nämlich solche, denen Raumerfüllung und Schwere zukommt, Ponderabilien = Materien, und Imponderabilien = Kräften im engern Sinne. Die Wirkungen, die jede dieser Classen hervorbringt, müssen das Gepräge ihrer Ursachen an sich tragen, da diese in ihnen aufgehen, Materie muss also als Resultat ihrer Wirkung wieder Materie setzen, wie z. B. H (Wasserstoff) + O (Sauerstoff) = HO (Wasser) als ihrem Resultate, in dessen Bildung sie gleichsam aufgegangen und verausgabt sind. In Wahrheit ist aber hier der Materialität nach gar Nichts verändert; im Wasser sind dieselben Atome Sauerstoff und Wasserstoff, wie vorher, und die eigentliche Kraft, welche das Wasser gebildet hat, ist die in jedem dieser Stoffe eigenthümliche, unzerstörliche Kraft der Affinität, mit welcher jeder dieser Stoffe in neue chemische Processe eingehen, neue Verbindungen bilden und Zersetzungen hervorbringen kann. Wenn Herr *Mayer* nach dem von ihm aufgestellten Begriff der absoluten Identität der Ursache C. und ihrer Wirkung E., und dem Aufgehen oder Verausgabtwerden von C. in E. die Unterscheidung der Wirkung als Erscheinung von der Ursache als Kraft verwirft und verwerfen muss, die Behauptung aufstellt, dass die Materie als Ursache (im weitern Sinne auch als Kraft) wieder Materie, dass Imponderabile als Ursache (Kraft im engern Sinne) wieder Kraft setzen oder gleichsam erzeugen müsse, so scheint er mir, wenigstens was den ersten Satz betrifft, eine ganz unrichtige Anwendung von dem, was man Kraftäusserung nennt, zu machen, da in allen Fällen, wo im chemischen Process Materien mit einander in Verbindung treten, jede einzeln für sich nichts

Neues erzeugt hat, und auch ihre Verbindung eben nur dasselbe geblieben ist, wenn man auf sie als blosses Materien Rücksicht nimmt, also in dem gewählten Beispiele HO eben nur $\text{H} + \text{O}$ ist, und der Grund, dass in dem HO Wasser zum Vorschein gekommen ist, entweder nur in einer neuen Anordnung derselben im Raume, oder, wie die Theorie annimmt, in einem Verluste ihrer gebundenen Wärme und ihrer entgegengesetzten Electricitäten liegt, also in ganz andern Ursachen als in ihnen als blosses Ponderabeles oder Materie betrachtet, in Rücksicht auf welches sich überall Nichts verändert und keine Kraftäusserung stattgefunden hat. Doch in die grössten Irrthümer scheint mir der Verfasser durch die Anwendung seiner vorher aufgestellten Begriffe auf die Betrachtung der Schwere und der wahren Ursache des Falls der Körper zu gerathen, wenn er erstere gar nicht als Kraft gelten lässt, sondern als Eigenschaft von Kraft unterscheidet, und die wahre Ursache des Falls nicht in ihr, sondern in dem Umstande sucht, dass der Körper durch wirkliche vorherige Kraftanwendung in die Höhe gehoben worden sei. Hören wir ihn selbst in dieser Hinsicht: „Eine Ursache, welche die Hebung einer Last bewirkt, ist eine Kraft;“ (ganz richtig also z. B. die Kraft der Muskeln, die einen Körper erhebt,) „ihre Wirkung, die gehobene Last, ist also ebenfalls eine Kraft;“ (der Verfasser vergisst hierbei, dass während der Aufhebung des Körpers es gerade die Schwere ist, welche der Muskelkraft entgegen wirkt, dass es nur das Uebergewicht dieser letzteren ist, durch welche die Last gehoben werden konnte, und dass in dem Augenblick, in welchem die Hand, welche etwa den Körper mit einem Stricke in die Höhe zog, entfernt wird, in der gehobenen Last die durch die Muskelkraft mitgetheilte Bewegung überall nicht mehr als eine Ursache des Falls wirken kann, indem während des Aufhebens die Schwere immerfort entgegengewirkt hatte, wodurch immerfort gleiche und entgegengesetzte Bewegungen hervorgebracht wurden,

die sich gleichsam vernichteten, oder richtiger gesagt, dem Gesetze der Trägheit gemäss fortbestehend, einander im Gleichgewicht haltend, in jedem neuen Augenblicke einen Zustand der Ruhe begründen, woraus dann von selbst die Unrichtigkeit der Behauptung des Verfassers: die gehobene Last als solche sei selbst eine Kraft, hervorgeht, indem diese, als Materie betrachtet, ganz träge, unwirksame Last nur dadurch Ursache des Falls wird, dass wir ihr, wozu uns die Erscheinungen nöthigen, Schwere, d. h. Anziehung zur Erde, zuschreiben, die freilich nur thätig werden kann (actuelle Kraftäusserung), wenn ihr keine entgegengesetzte Kraft (z. B. die Muskelkraft) hinderlich ist;) allgemeiner ausgedrückt heisst dies: „räumliche Differenz ponderabler Objecte ist eine Kraft; da diese Kraft den Fall der Körper bewirkt, so nennen wir sie Fallkraft.“ (Wenn räumliche Differenz ponderabler Objecte als solche eine Kraft wäre, so müssten ja zwei Körper, wenn sie auf einer horizontalen Ebene von einander entfernt worden wären, Kraft gegen einander ausüben, wovon aber die Erfahrung uns keine Spur zeigt und die sicher gehende Mechanik auch nichts weiss; auf jeden Fall hätte der Verfasser, wenn er aus einem vorhergegangenen (von uns jedoch als ganz irrig dargestellten) Raisonement zur Erscheinung des Falls und damit zur Fallkraft gelangte. Diese räumliche Differenz, als eine in verticaler Richtung eingetretene und durch eine Kraftäusserung bewirkte, näher bezeichnen und beschränken müssen.) „Fallkraft und Fall, und, allgemeiner noch, Fallkraft und Bewegung, sind Kräfte, die sich verhalten wie Ursache und Wirkung, Kräfte, die in einander übergehen, zwei verschiedene Erscheinungsformen eines und desselben Objects. Beispiel: eine auf dem Boden ruhende Last ist keine Kraft; sie ist weder Ursache einer Bewegung, noch der Hebung einer andern Last, wird dies aber in dem Maasse, in welchem sie über den Boden gehoben wird; die Ursache, der Abstand einer Last von der Erde, und die

Wirkung, das erzeugte Bewegungsquantum, stehen, wie die Mechanik weiss, in einer beständigen Gleichung.“ (Jedem einzelnen dieser Sätze müssen wir den entschiedensten Widerspruch entgegensetzen. Es ist falsch, wenn der Verfasser behauptet, dass eine auf dem Boden ruhende Last keine Kraft, dass sie weder Ursache einer Bewegung noch der Hebung einer andern Last sei, und sein Irrthum rührt theils daher, dass er virtuelle und actuelle Kraftäusserung nicht von einander unterscheidet, und dass er auf die Richtung, in welcher die Schwere wirkt und ihre Bewegungen hervorbringt, nicht Rücksicht nimmt. Die auf dem Boden ruhende Last äussert allerdings Kraft, allein diese Kraftäusserung kann nicht in wirkliche Bewegung wegen des Widerstandes ausschlagen, sie ist ein Streben zur Bewegung, proportional ihrer Masse (virtuelle Kraftäusserung), sie übt Druck aus, und dieser Druck offenbart sich schon genug durch den Eindruck, den sie im weichen Thone macht, der bis zu dem Punkte geht, wo die Cohäsion und Elasticität des Thons als Widerstand ihrem Streben nach Bewegung das Gleichgewicht halten. Dass die Last durch ihre Kraft, womit sie drückt, begreiflich sich nicht in die Höhe heben, nicht aufsteigen kann, ist eine nothwendige Folge des Charakters der Schwere, als Kraft betrachtet, die nur abwärts nach dem Mittelpunkte der Erde zu Bewegung erzeugt. Durch das Heben dieser Last über den Boden in die Höhe wird diese Last nicht erst Ursache von Bewegung, sie wird es in keinem höhern Grade als sie es vorher war, so lange sie auf dem Boden ruhte, sie wird es vielmehr in einem geringeren Grade, wenn wir auf die Abnahme der Schwere durch die Entfernung vom Boden durch die Hebung Rücksicht nehmen wollten, welche freilich bei kleinen Entfernungen gar nicht in Betracht kommt, und ihre Differenz im Raume hat sie nicht erst zur Ursache von Bewegung gemacht; und dass sie, wenn sie eine Zeitlang gefallen ist, eine grössere Wirkung äussert als im ersten Augenblicke,

da sie anfang zu fallen, oder wie der Verfasser sich ausdrückt, und dass die Ursache, der Abstand einer Last von der Erde, und die Wirkung, das erzeugte Bewegungsquantum, in einer beständigen Gleichung mit einander stehen, davon giebt die Lehre vom Falle, namentlich die Anwendung des Gesetzes der Trägheit, vermöge dessen die in jedem Augenblicke durch die Schwere erzeugten Geschwindigkeiten sich summiren, befriedigende Rechenschaft.) „Indem man die Schwere als Ursache des Falls betrachtet, spricht man von einer Schwerkraft und verwirrt so die Begriffe von Kraft und Eigenschaft; gerade das, was jeder Kraft wesentlich zukommen muss, die Vereinigung von Unzerstörlichkeit und Wandelbarkeit, geht jedweder Eigenschaft ab; zwischen einer Eigenschaft und einer Kraft, zwischen Schwere und Bewegung lässt sich deshalb auch nicht die für ein richtig gedachtes Causalverhältniss nothwendige Gleichung aufstellen. Heisst man die Schwere eine Kraft, so denkt man sich damit eine Ursache, welche, ohne selbst abzunehmen, Wirkung hervorbringt, hegt damit also unrichtige Vorstellungen über den ursächlichen Zusammenhang der Dinge. Dass ein Körper fallen könne, dazu ist seine Erhebung nicht minder nothwendig als seine Schwere, man darf daher auch letzterer allein den Fall der Körper nicht zuschreiben.“ (Die hier aufgestellte Unterscheidung zwischen Eigenschaft und Kraft ist eine ganz willkürliche und unhaltbare. Eigenschaften lassen sich doch nur daran erkennen, dass sie Wirkungen auf uns ausüben, Veränderungen in uns oder in anderen Dingen hervorbringen, also Ursachen sind gleich Kräften. Dass zum Fallen eines Körpers eine vorherige Erhebung desselben nothwendig sei, ist ganz willkürlich angenommen, da ein Körper, der sich ursprünglich auf einer Unterlage befindet, eben so gut fällt, wenn diese Unterlage plötzlich hinweggenommen wird, als wenn er gleichsam erst von unten auf die Höhe dieser Unterlage gebracht worden ist. Wenn durch den Schwung einer

Centrifugalmaschine ein Körper von einer gewissen Masse durch einen Halbkreis in die Höhe bewegt werden soll, so ist eine gewisse Schnelligkeit der Umdrehung erforderlich, um eine Geschwindigkeit zu erzeugen, die grösser ist als die Geschwindigkeit, die die Schwere in jedem Augenblicke hervorbringt, in welchem Falle also doch die Schwere als entgegenwirkende bewegende Kraft betrachtet werden muss. Wenn der Mond jeden Augenblick doch eine gewisse Strecke wenigstens virtuell gegen die Erde fällt, welches ist die Kraft, die ihn in jedem folgenden Augenblick gleichsam von derselben entfernt hat, um eine neue Fallkraft hervorzurufen. Gerade die Unzerstörbarkeit und Unerschöpflichkeit, das Vermögen zu allen Zeiten und unter allen Umständen wenigstens virtuell dieselbe Wirkung unerschöpflich hervorzubringen, macht das Wesen jeder wahren Kraft gleich primitiver Ursache aus, und es ist Nichts seltsamer, als wenn Herr *Mayer* die Kraft von der Materie sich trennen lässt, und in der Wirkung, die sie hervorgebracht, von ihr losgebunden betrachtet, kraftlos sie zurücklassend.) „Die Grösse der Fallkraft v steht (den Erdhalbmesser $=$ unendlich gesetzt) mit der Grösse der Masse m und mit der ihrer Erhebung d in gradem Verhältnisse; $v = md$. Geht die Erhebung $d = 1$ der Masse m in Bewegung dieser Masse von der Endgeschwindigkeit $c = 1$ über, so wird auch $v = mc$; aus den bekannten zwischen d und c stattfindenden Relationen ergibt sich aber für andere Werthe von d oder c , mc^2 als das Maass der Kraft v ; also $v = md = mc^2$. Das Gesetz der Erhaltung lebendiger Kräfte finden wir in dem allgemeinen Gesetze der Unzerstörbarkeit der Ursachen begründet.“ (Auch hier ist es einleuchtend, dass Herr *Mayer* den Einfluss des d auf $v =$ der bewegenden Kraft $= dm$ [m Masse des Körpers] von einer ganz andern Ursache ableitet, als hier wirklich in Betracht kommt, nämlich von einer von ihm ganz willkürlich angenommenen vorhergegangenen Erhebung des Körpers, die Kraftaufwand erfordert

habe und sich nun gleichsam in den Fall umwandle. Es ist vielmehr die Zeit, die mit der grössern Höhe, von welcher der Körper herabfällt, ehe er die Erde erreicht, gleichmässig, freilich nur im Verhältniss der Quadratwurzel dieser Höhe wächst, die eine Anhäufung, gleichsam eine Summirung der Wirkung der Schwere gestattet, womit zugleich die Endgeschwindigkeit wächst, in Rücksicht auf welche es jedoch noch unentschieden bleibt, ob sie gleich c oder gleich c^2 ist, d. h. als eine lebendige Kraft von einer sogenannten todten unterschieden werden muss.) Herr *Mayer* verfolgt seine Ansicht, indem er das Verhältniss der durch Bewegung, namentlich durch Reiben, entstandenen Wärme zu dieser Bewegung näher beleuchtet, und zu dem sonderbaren Schlusse kommt, dass, so wie Wärme Bewegung, umgekehrt wieder Bewegung Wärme hervorbringe. Als Beleg für diese Metamorphose führt er am Ende seiner Betrachtung die Dampfmaschine an, indem er Seite 239 bemerkt: „die Locomotive mit ihrem Convoi ist einem Destillirapparate zu vergleichen; die unter dem Kessel angebrachte Wärme geht in Bewegung über und diese setzt sich wieder an den Axen der Räder als Wärme in Menge ab.“ Wir geben hier dem Verfasser zu bedenken, dass von der ganzen Menge von Wärme, die durch die Expansivkraft des Wasserdampfes die Bewegung der Stempel und damit alle übrigen Bewegungen hervorgebracht hat, auch nicht das Geringste durch eine so wunderbare Umwandlung in Bewegung verloren gegangen ist, indem wir aus dem Wasserdampf, nachdem er seine Dienste geleistet hat und in den Condensator übergeströmt ist, alle gebundene Wärme durch Abkühlen wieder erhalten können, und eben so wenig lässt sich behaupten, dass die Bewegung an der Axe wieder als Wärme abgesetzt werde, da es in unserer Macht steht, durch Verminderung der Reibung die Erwärmung der Axe immer mehr zu vermindern, und der Uebergang und die Umwandlung einer Bewegung, wie sie am Schwungrade stattfindet, in eine vibrirende oder strahlende,

wie sie der Wärme zukommt, mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften zu leuchten, chemisch zu wirken u. s. w., etwas ganz Unbegreifliches ist.

§ 24.

Betrachtung anderer wahren Kräfte, Magnetismus, Elasticität, leuchtende Kraft der Sonne und der Fixsterne. Problematische Kräfte, katalytische Kraft, Gährungskraft.

Die Charaktere nicht bloss der Unzerstörbarkeit, sondern auch der Unerschöpflichkeit sprechen sich in der Thätigkeit jeder wahren physischen Kraft, jeder primitiven Ursache aus. Eine solche Kraft ist der mineralische Magnetismus. Ein kräftiger Stahlmagnet kann ohne die geringste Verminderung seiner magnetischen Kraft hundert und tausende von Stäben oder Hufeisen von Stahl in kräftige Magnete verwandeln, und man würde diese Erregung des Magnetismus ins Unbegrenzte fortsetzen können. Man wende nicht ein, dass es das jedesmalige Streichen, die Bewegung des Stahlmagneten ist, die gleichsam in der Erregung des Magnetismus aufgeht, oder, um mich mit Herrn *Mayer* auszudrücken, ein E an die Stelle des verschwundenen C getreten ist, denn jedes ganz gleiche Streichen mit einem unmagnetischen Hufeisen von Stahl würde ohne alle Wirkung gewesen sein, auch ist dieses Streichen nicht einmal eine nothwendige Bedingung, denn ein sehr kräftiger Magnet, wie z. B. der im brittischen Museum, erregt in jeder Stahlmadel, die ihm nur genähert wird, bleibenden Magnetismus oder kehrt auch in einer Magnetnadel die Pole um, und jeder kräftige Stahlmagnet verwandelt jedes ihm genährte weiche Eisen in einen kräftigen Magnet, dessen Magnetismus wenigstens so lange anhält als die Bedingung der Nähe oder unmittelbaren Berührung fortballert. Auch aussert der

Erdmagnetismus, der in dieser Hinsicht mit jedem kräftigen Stahlmagneten verglichen werden kann, ungeschwächt und unerschöpflich seine Thätigkeit in der Wiedezurückführung jeder Magnetnadel zu ihrem normalen Stande und in der Hervorbringung und Unterhaltung der Schwingungen einer abgelenkten Inclinationsnadel, und kann in jeder Hinsicht mit der Schwerkraft der Erde verglichen werden. Dieselben Charaktere kommen auch der Elasticität, und zwar um so vollkommener zu, je vollkommener sie selbst in den Körpern auftritt, d. h. je weniger ihr Hindernisse der Bewegung, die wir im Allgemeinen mit Reibung und Widerstand des Mittels bezeichnen können, entgegenwirken. Eine Saite würde, angetrieben durch ihre Elasticität, unter Mitwirkung des Gesetzes der Trägheit eben so ununterbrochen fortschwingen, gerade so wie ein von seiner senkrechten Lage abgelenktes Pendel, wenn nicht Reibung an dem Befestigungspunkte oder bei dem Pendel an dem Aufhängungspunkte, und der Widerstand des Mittels (der Luft) die Wirkung der Elasticität und Schwere allmählich verminderten und endlich vernichteten, ohne dass darum die Kräfte der Elasticität und Schwere im Geringsten erschöpft worden wären, da sie bei Wiederherstellung der ursprünglichen Bedingung der Ablenkung von ihrer Lage die Schwingungen immer wieder erneuern. Vollkommen nennen wir die Elasticität der Gasarten, da hier das Schwächungsmittel der Bewegung, das wir bei den starren Körpern in der Reibung der kleinsten Theilchen suchen, weswegen sie immer nur unvollkommen elastisch sind, wegfällt. Ein in einem Gefässe zusammengedrücktes Luftquantum oder eine durch ihre eigene Schwere zusammengedrückte tropfbare Flüssigkeit übt gegen die Wänden des Gefässes ununterbrochen und unerschöpflich durch ihre Elasticität (bei den Gasarten Expansivkraft genannt) ihren Druck aus, und wenn wir uns denken, dass an irgend einen Kreisabschnitt des Gefässes eine bewegliche Kugel gebracht werden könnte, auf welche dieser Druck

dann zu wirken vermöchte, so würde diese Kugel, dem Drucke und ihrer Masse proportional, mit einer gewissen Geschwindigkeit fortbewegt werden, und jeder neuen Kugel, die an ihre Stelle träte, würde dieselbe Bewegung mitgetheilt werden, wenn sie ihren Platz so schnell einnehmen könnte, dass die Luft oder das Wasser inzwischen auch nicht zum geringsten Theil hätten entweichen können. Richten wir unsere Blicke auf die Sonne und Fixsterne, so finden wir auch hier wieder unerschöpfliche Quellen von Thätigkeit, leuchtende Kräfte. Newton in seiner materiellen Emissionstheorie mochte es freilich nöthig finden, den Verlust des Lichtes, den die Sonne erleide, durch Cometen zu ersetzen, die ihr gleichsam zur Nahrung dienten, aber die jetzt allgemein angenommene Oscillationstheorie bedarf ihrer nicht, es ist die der Sonne und allen Fixsternen inwohnende leuchtende Kraft; kommen sie nun dem Sonnenkörper selbst oder seiner Atmosphäre zu, die ohne Abnahme und Erschöpfung den Aether in schwingende Bewegung versetzt, die den Weltraum ununterbrochen hindurchstrahlt. Ganz denselben Werth haben auch die Fixsterne. Ja, wir können noch weiter gehen, wenn wir *Moser's* interessante Versuche über die sogenannten dunkeln Lichtstrahlen zu Hülfe nehmen, durch welche jeder Körper auf einen andern, wenn er ihm nur nahe genug ist, seinen bleibenden Eindruck macht und ihn ohne Abnahme in jedem neuen Körper, der in gleiche Nähe gebracht wird, abermals hervorbringt. Wir könnten hier auch noch an gewisse Wirkungen erinnern, die von ähnlichen ächten Kräften (primitiven Ursachen) abhängen, wenn diese Kräfte nicht noch einigermaassen problematisch und ihre Wirkung nach andern Gesetzen erklärlich wären. Eine solche Kraft ist z. B. die catalytische Kraft, von deren Aufstellung *Berzelius*, von dem ihre Einführung in die Wissenschaft herrührt, nicht abgehalten wurde, wenngleich auch ihr der Charakter der Unerschöpflichkeit zugeschrieben werden musste. Der dieser Kraft zugeschriebenen Thätigkeitsform

gemäss, sollte z. B. dieselbe Menge von Schwefelsäure, ohne in den chemischen Process selbst einzugehen, ohne gleichsam verausgabt zu werden, ohne als Nahrung gedient zu haben, durch ihre blosse Berührung, aber freilich stets unter Mitwirkung der Wärme, immer neue Quantitäten von Wein-geist in Aether und Wasser zerlegen können. Eine analoge Thätigkeit übt auch der Platinschwamm aus, so lange seine Masse unvermindert bleibt (was freilich in der Wirklichkeit in aller Strenge nicht zugegeben werden kann); so lange ferner seine schwammige Textur durch etwaiges Zusammen-sintern nicht leidet, so lange seine Oberfläche durch keinen fremdartigen Ueberzug alterirt wird, bewirkt er immer wieder von Neuem Wasserbildung durch Erregung der chemischen Thätigkeit des Sauerstoffs und Wasserstoffs auf eine ganz unerschöpfliche Weise, und äussert dadurch eine Art von catalytischer Kraft, die, gleich einer primitiven Ursache, unerschöpflich ist. Wenn *J. Liebig* die Gährung und viele ähnliche Processe, z. B. der Erregung von Krankheiten und Umwandlung des Blutes in Exantheme, durch die Wirkung von Ansteckungsstoffen (Contagien) 1) auf das allgemeine Gesetz zurückzuführen sucht, dass eine in einer Materie vorhandene Thätigkeit, Bewegung, Zersetzung sich einer andern Materie mittheilt, eine analoge Form von Thätigkeit, Bewegung, Zersetzung hervorruft, ohne als Materie in den Process selbst einzugehen, so können alle diese Erscheinungen nicht nach den Gesetzen der Mittheilung der Bewegung erklärt werden, welchen zufolge so viel Bewegung verloren geht als aufgenommen worden ist, und die mitgetheilte Bewegung im Verhältniss der bewegten Masse oder der Menge der bewegten Atome abnimmt, indem namentlich bei den Contagien ein fast verschwindendes Quantum des Ansteckungsstoffes die verschiedensten Quanta von Blut bei den zartesten Kindern, wie bei Erwachsenen, auf gleiche Weise verändert, auch eine kleine Menge eines in sogenannter Zersetzung befindlichen Gährungsstoffes eine verhältnissmässig übergrosse

Masse einer gährungsfähigen Materie in Gährung versetzt, d. h. Zersetzungen und neue Zusammensetzungen bewirkt, ohne dass darum die eigenthümliche Zersetzung des Gährungsstoffes selbst damit abgenommen hätte. Wollten wir die von *J. Liebig* gegebene Erklärung zulassen, so würden wir auch hier wieder zu einer primitiven Ursache, zu einer achten Naturkraft geführt sein. Indessen sind diese Erscheinungen bis jetzt noch in ein solches Dunkel gehüllt, und andere Erklärungsweisen noch so wenig beseitigt, dass wir uns bis weiter nicht auf sie als Instanzen von Kräften mit den Charakteren der Unzerstörbarkeit und Unerschöpflichkeit berufen wollen.

§ 25.

Rechtfertigung des aufgestellten Begriffs einer ächten physischen Kraft in seiner Anwendung auf die electromotorische Kraft.

Wenn durch die vorhergegangenen § das Dasein von unerschöpflichen Kräften, meiner Meinung nach, ausser allen Zweifel gesetzt worden ist, so kann es wenigstens nicht ohne Weiteres als ein Beweis gegen das Dasein der electromotorischen Kraft geltend gemacht werden, dass wir ihr diesen Charakter der Unerschöpflichkeit zuschreiben, einer Thätigkeit, die keiner äussern Nahrung, keiner Anfächung und Unterhaltung durch eine andere Thätigkeit, von der sie als Wirkung abhängt, bedarf. Es kam nur darauf an zu beweisen, dass gewisse andere Thätigkeiten nicht unumgänglich erforderlich sind, um sie erst zu erregen, dass namentlich kein chemischer Process ihrer Aeussderung nothwendig vorangehen musste, und diesen Beweis glauben wir gleichfalls in dem Vorhergehenden geliefert zu haben. Wir glauben aber in dieser Hinsicht noch ein ganz entscheidendes Argument hinzufügen zu können. Kein vorurtheilsfreier oder gegen die Evidenz der Thatsachen seine Augen nicht absichtlich schliessender

Physiker kann es leugnen wollen, dass zwei heterogene Metalle, wie Zink und Kupfer oder Zink und Platin u. s. w., ohne alle Mitwirkung, wenn sie noch mit keinem Electrolyten in Berührung sind, durch ihren blossen wechselseitigen Contact, ohne dass sie im Geringsten an einander bewegt werden, das electriche Gleichgewicht stören, ihre electriche Indifferenz aufheben, vermöge welcher Störung oder Aufhebung das eine dieser Metalle $+$, das andre $-$ wird, und zwar mit einer gewissen Intensität, die wir den Spannungsunterschied nennen. Es ist eben so ausgemacht, dass, so lange der Contact fort dauert und keines von den Metallen abgeleitet wird, der Spannungsunterschied oder die $+$ Spannung des einen, die $-$ des andern sich behauptet. Nun wird kein Physiker leugnen können, dass diese entgegengesetzten Electricitäten vermöge ihrer wechselseitigen Anziehung sich immerfort wieder zu verbinden, mit einander auszugleichen streben. Darin bestand ja eben vor der Entdeckung des Galvanismus das Gesetz der gleichmässigen Verbreitung der freien Electricität auf der Oberfläche der vollkommenen Leiter, ein Gesetz, das eben durch diese Entdeckung eine merkwürdige Beschränkung erlitt. Nun ist es aber nach allen Gesetzen der Physik unabweislich, eine Kraft annehmen zu müssen, die eben so unerschöpflich und ununterbrochen diesem immer fort dauernden Ausgleichungsstreben der entgegengesetzten Electricitäten entgegenwirkt, und dasselbe balancirt. Gerade das ist unsere unerschöpfliche electromotorische Kraft, die eben so sicher, wenn die ihr entgegenwirkende Kraft aufhört, d. h. wenn die Electricitäten in der geschlossenen Kette abgeleitet werden, und ihr Ausgleichungsstreben befriedigen können, und also nicht mehr entgegenwirken, dieselbe Wirkung von Neuem erzeugen, dieselbe neue Störung zu Stande bringen muss, wovon eben der ununterbrochene electriche Strom abhängt.

A n h a n g.

Beschreibung
einer
**electro - magnetischen Inductions-
Vorrichtung,**

vorzüglich zu physiologischen Zwecken,
und einiger damit angestellter Versuche

von

J. W. Cramer in Kiel.

Nebst einer Abbildung.

Mit einer Nachschrift von ***C. H. Pfaff***.

Der zu beschreibende Apparat bietet zwar nichts durchaus Neues dar, wiewohl in seiner Construction verschiedene nicht ganz unwesentliche Verbesserungen angebracht sind; doch dürfte er wohl eine vollständige Beschreibung verdienen, die, so viel ich weiss, sich bisher nirgends findet. Die interessanten, höchst instructiven Erscheinungen, welche das kleine Instrument darbietet, verbunden mit der Leichtigkeit seiner Handhabung, machen es für Vorträge über diesen noch so neuen Theil der Physik höchst schätzenswerth, so wie seine ans Wunderbare gränzenden physiologischen Wirkungen, die es zu practischem Gebrauch den grossen, kostspieligen magneto-electrischen Maschinen vollkommen gleich stellen, es zur Anwendung in Hospitälern und selbst für einzelne Patienten, die in galvanischen Erschütterungen ihr Heil suchen, sehr empfehlungswerth.

Ein $\frac{3}{4}$ Zoll dickes Brett AA, worauf ein 2 Zoll hoher Klotz BB mit Schrauben befestigt ist, bildet die Grundlage des in perspectivischer Zeichnung dargestellten Instruments. Dasselbe zerfällt übrigens in zwei Theile, den Inductor CC und die Vorrichtung, wodurch der von der galvanischen Batterie kommende Strom abwechselnd unterbrochen und wieder hergestellt wird, den Disjuncter, welcher hier durch einen kleinen auf dem Klotze BB angebrachten selbstthätigen electro-magnetischen Hammer dargestellt ist.

Der Inductor ist auf folgende Weise zusammengesetzt: Zwei hölzerne Rollen CC, cylindrisch ausgebohrt und oben

und unten mit nach aussen hervorragenden Kränzen versehen, sind auf dem Brette AA neben einander befestigt, und umschliessen zwei gleich gewundene Spiralen von mit Baumwolle besponnenem Kupferdraht von einer Linie Dicke. Diese, die inducirenden oder magnetisirenden Spiralen haben jede eine Drahtlänge von 15 Fuss, und bei einfacher Umwicklung 29 Umgänge; ihr innerer Durchmesser beträgt $1\frac{1}{8}$ Zoll. Man sieht davon in der Zeichnung nur die oberste Windung und die oben und unten aus den Rollen hervortretenden Drähte, deren obere Enden durch eine kleine messingene Klemme mit einander verbunden sind, während die unteren in zwei Quecksilbergefässe QQ' tauchen, vermöge welcher sie, nach Einschaltung des Disjunctors, mit den Polen des galvanischen Elements in Verbindung gesetzt werden. Jede Spirale enthält 85 wohlgefirnisste Eisendrähte von $4\frac{1}{2}$ Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Linie Dicke, welche mit ihren nicht gefirnissten unteren Enden auf einer in das Brett eingelassenen Eisenplatte D ruhen, so dass das Ganze zu einem zusammenhängenden Electromagnete verbunden ist. Diese Eisendrähte können durch 2, die Spiralen ausfüllende Cylinder von weichem Schmiedeeisen ersetzt werden, um die merkwürdige Erhöhung des physiologischen Effects durch die Theilung des Eisens in Drähte nachzuweisen. Ferner gehören noch zu dem Inductor die beiden Inductionsspiralen, welche aus gleichfalls mit Baumwolle besponnenem Kupferdraht von $\frac{1}{3}$ Linie Dicke und je von 400 Fuss Länge bestehend, um die Rollen gewickelt sind, in demselben Sinne wie die magnetisirenden Spiralen. Die oberen Enden der Drähte sind mit einigen Schraubengängen versehen, und nachdem sie durch den Holzrand hindurchgezogen, in die kleinen messingenen Platten mm geschraubt, welche sie durch Vermittelung der Säule SS und des darin eingeklemmten Drahtes tt mit einander verbinden. Zur Kette werden sie geschlossen mit ihren unteren Fortsetzungen rr' mittelst der damit verbundenen Handhaben HH, durch den Körper

oder durch Einschaltung irgend eines andern Prüfungsmittels, einer Bussole, eines Wasserzersetzungapparats oder dergleichen. Man sieht leicht, wie man die Inductionsspiralen auch alternirend mit einander verbinden könnte, um dadurch zwei einander entgegengesetzte Ströme hervorzubringen und so einen *Dove'schen* Differential-Inductor zu erhalten.

Der Disjuncter ist, mit einigen Veränderungen, der in Dingler's polytechnischem Journal Bd. LXXXIX. Heft 4 von Herrn *Grüel* in Berlin beschriebene electro-magnetische Hammer, dessen Erfinder, irre ich nicht, Herr *Wagner* in Frankfurt ist. Ein kleiner, hufeisenförmig gebogener Electromagnet EE, von ungefähr 5 Zoll Höhe und einer Dicke des Eisens von $\frac{9}{16}$ Zoll, ist mit seinem unteren Theile in den Klotz BB, der schmalen Seite desselben parallel, eingelassen; die doppelte Umwindung besteht aus einem durch Baumwolle isolirten Kupferdraht von 1 Linie Dicke und 24 Fuss Länge. Das eine Ende, o, des Umwickelungsdrahtes taucht in das Quecksilbergefäß Q, das andere, o', ist durch eine Klemme mit dem messingenen Träger T des kupfernen Hammers SR verbunden. Der Stiel des letzteren passt in seiner Mitte in einen gabelförmigen Ausschnitt des Trägers und ist leicht beweglich um einen Stift; rechtwinklicht damit ist über dem Electromagnet der aus dickem Eisendraht gemachte Anker Z verbunden. Diese Anordnung gewährt durch den immer gleichförmigen Abstand des Ankers von beiden Polen eine weit kräftigere Wirkung als die sonst angewandte, vermöge welcher der Anker in der Verlängerung des Hammerstieles liegt, so wie der Electromagnet ebenfalls in dieser Richtung. Der Träger, T, besteht aus einer feststehenden Hülse, durch deren Bodenplatte ein viereckiges Loch geht, und aus einem beweglichen, unten viereckig gearbeiteten Theil, der sich ohne Spielraum in jenem Loche schieben lässt, und darüber mit einem etwa $\frac{3}{4}$ Zoll langen Schraubengange und einer denselben umfassenden Schraubenmutter versehen ist, welche letztere so

mit der Hülse verbunden ist, dass sie sich nur um ihre Achse drehen lässt.

Man ist dadurch in den Stand gesetzt, den Abstand des Ankers von dem Electromagnet beliebig und so allmählich wie möglich zu ändern, was wünschenswerth ist, da oft schon eine kleine Aenderung einen sehr grossen Unterschied in der Geschwindigkeit der Vibration hervorbringt, abgesehen davon, dass dies für einen besondern Zweck durchaus nothwendig war, wie man nachher sehen wird.

Der Hammer R ruht, sich selbst überlassen, vermöge eines geringen Uebergewichts beständig auf der etwas hohl gehämmerten Kupferschale V, welche durch ihren Träger W und einen von unten darin eingeschraubten, durch das Holz durchgehenden Kupferdraht mit dem Quecksilbergefäss Q'' verbunden ist. Ein Paar Drähte aus Q' und Q'' an die Pole des galvanischen Elements geführt, schliessen die Kette, die sich nun sogleich wirksam zeigt, und zwar auf folgende Weise: der in dem Electromagnet EE erzeugte Magnetismus zieht den Anker Z an und bewirkt, indem der Hammer R von seiner Unterlage V abgehoben wird, die Trennung der Kette, welche dann wieder ihrerseits, vermöge des Uebergewichts des Hammers und des augenblicklich verschwindenden Magnetismus, die Schliessung der Kette zur Folge hat; und so wechseln in mehr oder weniger rascher Aufeinanderfolge beständig Trennung und Schliessung so lange das Element wirksam bleibt. Zu gleicher Zeit werden durch die inducirenden Spiralen die darin enthaltenen Eisendrähte abwechselnd magnetisirt und demagnetisirt und dadurch hauptsächlich der starke Effect des inducirten Stroms hervorgerufen.

Um aber das Gelingen unfehlbar zu sichern, sind noch zwei Umstände zu berücksichtigen:

1) muss die unmittelbare Berührung des Electromagneten mit dem Anker vermieden werden, was leicht durch einige Scheiben Karton, welche auf jenem aufgekittet werden,

erreicht wird, da sonst der Anker von einem stets im Eisen zurückbleibenden Theil des Magnetismus gehalten werden würde, indem das Uebergewicht des Hammers nicht hinreicht, diese Anziehung zu überwältigen;

2) um die Wirkung des Stromes vollständig zu erhalten, ist es nöthig, die Kupferschale V und die Hammerspitze zu amalgamiren, was am besten und sehr schnell mit einem Tropfen salpetersauren Quecksilbers geschieht, und dann noch ein ganz kleines Kügelchen reinen Quecksilbers darüber zu verbreiten.

Es bleibt jetzt noch übrig, eine Vorrichtung zu beschreiben, wodurch gleichzeitig mit der galvanischen Kette, oder einen Moment früher oder später, auch die Inductionskette metallisch geschlossen und geöffnet werden kann, und wodurch dieser Apparat eine wesentliche Uebereinstimmung mit der grossen *Dove'schen* magneto-electrischen Maschine erhält, welche unter dem Titel „Magneto-electrischer Apparat zur Hervorbringung inducirter Ströme von gleicher Intensität in von einander vollkommen getrennten Drähten, von *H. W. Dove*“ in *Poggendorff's Annalen* Bd. XLIII. beschrieben ist.

In dem hohlen Kopf einer Schraube, welche den Hammer mit seinem Stiel verbindet, ist zur Isolirung der Vorrichtung vom galvanischen Strome eine kleine Glasstange *g* eingekittet, deren anderes Ende ebenso in dem kleinen Cylinder *n* befestigt ist. Durch diesen geht in senkrechter Richtung ein viereckiges Loch hindurch, in welchem sich der Stiel *h* einer kleinen kupfernen Gabel *ii'* leicht verschieben und durch eine Schraube feststellen lässt. Der etwas längere Schenkel *i* taucht in ein Quecksilbergefäss *k*, während der kürzere *i'* bestimmt ist, mit seinem Ende die oben amalgamirte Fläche des Schälchens *k'* zu berühren. Das Quecksilbergefäss und das Schälchen bilden den oberen Theil von zwei kleinen Säulen, welche in das Holz eingeschraubt sind. Unten bei *rr'* sind dieselben durchbohrt zur Aufnahme der mit den Handhaben verbundenen Drähte der

Inductionsspiralen, welche durch Klemmschrauben innig damit verbunden sind. Man sieht also, dass durch die Gabel, vermittelt der Bewegung des Hammers, die Induktionskette abwechselnd metallisch geschlossen und geöffnet wird. In der Construction aber hat man ein leichtes Mittel eine vollkommen gleichzeitige Schliessung und Oeffnung der galvanischen und der Induktionskette zu bewirken, und zwar so: Man stelle die Gabel so, dass der Schenkel i' die Unterlage k' ungefähr berührt, während der Hammer die Schale v , und mache dann die Berichtigung durch die Schraube am Träger T . Die verschiedenen Entfernungen der Hammer Spitze und des Schenkels i' vom Drehungspunkte nämlich bewirken, dass wenn dieser aufwärts bewegt wird, die Hammerspitze sich von der Schale V entfernt, während das Uebergewicht nach dieser Seite den Schenkel i' fortwährend in Berührung mit k' erhält, und umgekehrt, dass bei abwärts gehender Bewegung der Hammer in Berührung mit seiner Unterlage bleibt, während der Schenkel i' sich von der seinen entfernt. Durch langsames Drehen der Schraube vor oder rückwärts kann man daher durch die Unterbrechung der Thätigkeit des Hammers und die Wiederherstellung derselben die Gleichzeitigkeit beider Berührungen mit grosser Schärfe bestimmen.

Einige Versuche, die ich in Anleitung des genannten Aufsatzes von *Dove* zu machen wünschte, veranlassten mich an meinem Apparate die zuletzt beschriebene Vorrichtung anzubringen. Ich wollte dadurch

1) den von *Dove* bemerkten Unterschied in der Intensität der inducirten Wirkung bei vorher metallisch geschlossener Induktionskette, oder bei unmittelbarer Schliessung durch die Handhaben erfahren. Allein mehrere, nach einander wie zu verschiedener Zeit, angestellte Versuche gaben für beide Fälle ein ganz gleiches Resultat, wenigstens soweit das Gefühl darüber entscheiden kann. Findet daher wirklich bei dem *Dove'schen* Apparat ein Unterschied Statt, so, glaube

ich, könnte das Verschwinden desselben bei dem Meinigen nur seiner weit geringeren Intensität zugeschrieben werden, welche vielleicht den ohnehin geringen Unterschied nicht wahrnehmen liesse. Die Schläge waren zwar deutlich und bestimmt, jedoch weit entfernt unerträglich zu sein, was ich bei diesem Versuche absichtlich durch verminderte Leitung bewirkte, dadurch dass ich von dem Schälchen alles flüssige Quecksilber entfernte, welches durch seine Adhäsion die Gleichzeitigkeit der Trennungen unsicher gemacht haben würde. Diese Ansicht scheint noch durch den Umstand bestätigt zu werden, dass durchaus keine Funken des Nebensstromes bemerkbar waren, selbst nicht im Dunkeln.

2) Wollte ich mich über das von *Faraday* (9te Reihe 1118) aufgestellte Verstärkungsprincip bei der *Saxton'schen* Maschine unterrichten, und woraus *Dove* schliesst, dass man mit seinem Apparate die Wirkung verstärken müsste, dadurch, dass man die metallische Oeffnung der Inductionskette ein wenig verzögerte; welchen Versuch er jedoch nicht angestellt zu haben scheint. Ich breitete zu dem Ende auf dem Schälchen k' eine möglichst dünne Schicht Quecksilber aus, wodurch nothwendig die Inductionskette einen Moment später geöffnet wurde, und erhielt nun zu meiner Verwunderung auch nicht die geringste Spur einer Wirkung, so dass also das *Faraday'sche* Verstärkungsprincip, wenigstens hier angewandt, gradezu ein Vernichtungsprincip wird. Da diese Vorrichtung also nur negative Resultate giebt, so wird man sie, wenigstens bei Apparaten von dieser geringen Grösse, füglich entbehren können. Nun zum Schluss nur noch ein paar Worte über die positiven, zwar schon bekannten Wirkungen:

Drei *Daniel'sche* Elemente, deren Kupferoberfläche bei jedem 36 Quadrat Zoll betrug, gaben, zu Einem Elemente verbunden, schon ziemlich starke Schläge, die jedoch viel schwächer wurden, wenn man sie zu einer Kette vereinigte; dieses erklärt sich auch vollkommen aus dem veränderten

Verhältniss des Leitungswiderstandes der Batterie und des Schliessungsdrahtes. Ein einziges *Grove'sches* Element mit verplatinirtem Porcellancylinder von derselben Grösse brachte bedeutend grössere Wirkungen hervor, und zwei solche Elemente zu Einem verbunden, gaben so heftige Erschütterungen, dass ich nicht wagte, sie noch weiter zu verstärken. Diese ausserordentliche Wirkung des kleinen Apparats, im Vergleich mit der einer grossen *Saxton'schen* Maschine, ist wohl unstreitig dem plötzlichen Verschwinden des Magnetismus zuzuschreiben, während dieser dort eine messbare Zeit hindurch abnimmt, bis er ganz verschwindet, daher man auch durch zu langsames Drehen alle Wirkung aufheben, so wie durch schnelleres Drehen dieselbe ungemein verstärken kann. Dass diese Verstärkung nicht vorzugsweise von der Vervielfältigung der Schläge herrührt, zeigt der kleine Apparat, wenn man den Hammer ein Mal sehr langsam schwingen lässt, 2 bis 3 Mal in der Secunde, das andere Mal sehr schnell; über 100 Mal in der Secunde, wobei in der That kein bedeutender Unterschied der Empfindung stattfindet. Dagegen wurde der physiologische Effect in einem überraschenden Grade vermindert durch Auswechselung der Drahtbündel gegen massive Eisencylinder; auch hat man es in seiner Gewalt, denselben beliebig zu modificiren, indem man eine grössere oder geringere Zahl der Drähte anwendet. Die Intensität des Apparats war jedoch, wenigstens mit dem angewandten Elemente, nicht hinreichend, um die inducirende Wirkung der Spiralen für sich allein fühlbar zu machen.

Der Funke, welcher bei jedesmaliger Oeffnung der galvanischen Kette entsteht, war bei Anwendung des *Grove'schen* Elements ausserordentlich glänzend, und so intensiv, dass das Quecksilber sichtbar verdampfte.

Der bekannte musikalische Ton, der zuweilen, jedoch nur bei sehr schnellen Schwingungen des Hammers, hörbar

wird, gelang mir in seiner vollen Stärke und Reinheit nur ein einziges Mal; er scheint von manchen kleinen Umständen abhängig zu sein, welche schwer mit Sicherheit zu erfüllen sind.

Nachschrift von *C. H. Pfaff*.

Aus der hier vorangehenden Beschreibung eines von unserm sehr geschickten Universitätsmechanicus *Cramer* für mich angefertigten electro-magnetischen Inductionsapparates wird man leicht ersehen, wie derselbe eben so zweckmässig für Anstellung vieler theoretischer Versuche, als für heilkundige Anwendung eingerichtet ist. Ich habe mit demselben, unterstützt durch meinen sehr geschickten Gehülfen, Herrn *Henningsen*, viele Versuche angestellt, die vorzüglich zur Absicht hatten, die von Herrn Professor *Dove* mit ähnlichen Apparaten, namentlich mit seinem sogenannten Differentialinductor (siehe dessen Untersuchungen im Gebiete der Inductionselectricität, Berlin 1842) als auch mit seinem grössern Inductionsapparate (siehe *Pogg. Annal* Band 43) erhaltenen Resultate sowohl zu constatiren, als auch nach einigen Seiten hin zu erweitern, die ich der Reihe nach in der Kürze hier mittheilen will.

Zur Erregung des inducirenden oder magnetisirenden Stromes bediente ich mich zweier Kohlenelemente, ganz von der Einrichtung, wie sie von *Casselmann* in seiner Schrift: „Ueber die galvanische Kohlenzinkkette und einige mit derselben angestellten Beobachtungen, Marburg 1844,“ beschrieben ist, wobei der Kohlencylinder eine Höhe von 6 Zoll und einen Durchmesser im Innern von 2 Zoll und eine

Dicke der Kohlenwand von $\frac{1}{2}$ Zoll, und der in dem innern Thoncyylinder enthaltene hohle Zinkcyylinder eine Höhe von 4 Zoll und einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll hatte, und zwar so, dass zwei solche Kohlenelemente auf eine angemessene Weise zu einem einzigen Element mit doppelter Oberfläche vereinigt waren. Die zur electricischen Erregung des Kohlencylinders angewandte Salpetersäure hatte ein spezifisches Gewicht von 1,470, und die mit dem Zink in Berührung befindliche Schwefelsäure bestand aus einem Vol. concentrirter Säure und 10 Vol. Wasser. Ein solches Element zeigte längere Zeit hindurch seine Wirksamkeit beinahe ungeschwächt.

Der von Herrn *Cramer* verfertigte Apparat bot für die Ausmittlung mancher interessanter Verhältnisse, sowohl des primären, galvanischen, als des inducirten Stromes grosse Vortheile dar. Es war ganz in der Gewalt des Experimentators, entweder die Wirkung einer einzelnen einfachen Schliessung und Trennung der galvanischen Kette zu prüfen, indem der Hammer, zwischen den Fingern gehalten, auf die Kupferscheibe niedergelassen oder von ihr entfernt wurde (was besonders für die Prüfung der Ablenkung der Magnetnadel wichtig war), oder den Hammer seinem eignen Spiele zu überlassen, wobei die Zahl der in einer gegebenen Zeit auf einander folgenden Schliessungen entweder vermehrt oder vermindert werden konnte, durch die Drehung der Hypomochlionschraube, wodurch der Spielraum des Hammers, und somit die Zeit der einzelnen Bewegung, und folglich auch die Menge der in einer gegebenen Zeit aufeinander folgenden Bewegungen beliebig vergrössert oder verkleinert werden konnte. Dass eine schnelle Folge von Schliessungen und Trennungen nöthig war, um auffallende vergleichbare physiologische Wirkungen zu erhalten, so wie auch um die Gasentbindung zu einem merklichen Producte zu steigern, versteht sich von selbst. Einen besondern Vortheil gewährt aber dieser Apparat, indem man mit der grössten Leichtigkeit eine, wie *Dove* sich ausdrückt, entweder parallele oder

successive Leitung veranlasst, und entweder nur eine Leitung zulässt oder dem Strome einen doppelten Weg verschafft, in welchen er sich im umgekehrten Verhältniss des Leitungswiderstandes vertheilt. Ich theile nunmehr einige der wichtigsten Versuchsreihen mit.

I.

Versuche über physiologische Wirkungen.

A. Die erste Reihe solcher Versuche betraf die Wirkung der vereinigten Inductionsspiralen, wenn der Strom genöthigt war, successiv durch beide Spiralen, und vermöge der Handhaben, die mit den Händen angefasst wurden, durch den Körper zu gehen, ein Effect, der dadurch bewirkt wurde, dass das obere Ende der Spirale rechts mit dem obern Ende der Inductionsspirale links, und somit die untern Enden der beiden Spiralen durch die Hülzen mit den Handhaben verbunden waren. Bei Umfassung der Handhaben mit trocknen Händen war keine merkliche Wirkung; mit 5 der in der Beschreibung des Instruments angeführten Drähte von weichem Eisen, die in den hohlen Cylinder der einen oder andern Inductionsspiralen hineingebracht und gewöhnlich in Bündeln von 5 zu 5 angewandt wurden, eben so; bei 10 Drähten anfangende Wirkung; bei 40 Drähten sehr merkliche Wirkung, doch nicht über die Hände hinausgehend. Zur Vergleichung mit den Drähten wurden besonders zu den Versuchen mit der einfachen Kreuzung, ausser den oben schon beschriebenen massiven Eisencylindern, theils geschlossene, theils der Länge nach aufgeschlitzte Röhren von Eisenblech, die denselben Durchmesser wie die massiven Cylinder hatten, dann aber auch Messingröhren, Zinkröhren, Kupferröhren und Bleiröhren angewandt. Der aufgeschlitzte Eisenblechcylinder wirkte so stark wie 40 Drähte, der geschlossene wie 30 Drähte. Als in den der Länge nach aufgeschlitzten Blechcylinder Drähte gebracht wurden (unter denen stets die Eisendrähte zu verstehen sind), nahm die

Wirkung etwas zu und war bei 40 Drähten merklich stärker; als dagegen in den geschlossenen Cylinder Drähte gebracht wurden, hatte die Wirkung kaum zugenommen.

Ein Messingcylinder, ungefähr von demselben Durchmesser wie die Eisenblechcylinder, erregte keine merkliche Empfindung, die auch dann nicht eintrat, als 35 Drähte in denselben eingebracht wurden. Als in dem Cylinder der einen Spirale sich 40 Drähte befanden, und in dem Cylinder der andern Spirale ein Zinkcylinder entgegengestellt wurde, so war die Schwächung der Empfindung eben so merklich, als wenn nach Wegnahme des Cylinders 5 Drähte auf der gegengesetzten Seite entfernt wurden; unter gleichen Umständen schwächte der Messingblechcylinder etwas weniger als der Zinkcylinder. Als die Hände, wie in allen folgenden Versuchen, wo von nassen Händen die Rede ist, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet wurden, war ohne Hineinbringung von Drähten die Empfindung ungefähr eben so stark wie bei 20 Drähten mit trockenen Händen, und 10 Drähte wirkten eben so stark wie 40 bei trockenen Händen. Für die Empfindung war es bei dieser successiven Combination ganz einerlei, ob die verstärkenden Apparate Drähte, Eisenblechröhren u. s. w., nur auf einer Seite sich befanden oder in beide Cylinder vertheilt wurden.

B. Eine zweite Reihe von physiologischen Versuchen betraf nun die Wirkung der Parallel-Schliessung, indem das obere Ende der Spirale rechter Seite mit dem unteren Ende der Spirale linker Seite, und umgekehrt das obere Ende der Spirale linker Seite mit dem unteren Ende der Spirale rechter Seite, und die so vereinigten Enden vermittelst der Hülsen mit den Handhaben in Verbindung gesetzt wurden, welche Combination wir auch mit dem Namen der doppelten Kreuzung bezeichnen wollen. Unter diesen Umständen war dem electrischen Strom allerdings ein doppelter Weg geöffnet, einerseits durch den vermittelst der Kreuzung vollendeten

metallischen Kreis, andererseits vermittelt der Handhaben durch Körper. Wenn in diesem Falle kein Uebergewicht des Stromes von der einen Seite stattfand, sondern von jeder Seite in der Verbindung der Drahtenden gleich starke Ströme einander begegneten, so mussten sie, gleichsam vereinigt, gezwungen ihren Weg durch den Körper nehmen. War dagegen auf der einen Seite ein Uebergewicht, so bot sich diesem die bei Weitem vollkommnere metallische Leitung dar, wogegen, wie eben die Versuche beweisen werden, die Leitung durch den Körper als beinahe verschwindend betrachtet werden konnte. Auch findet zur Erklärung der Abweichung der Erscheinungen bei dieser parallelen Combination von denen bei der successiven, Dasjenige seine Anwendung, worauf *Dove* in seiner Abhandlung Seite 73 und 74 hingewiesen hat. — Nachfolgende Versuche wurden sämmtlich mit nassen Händen angestellt. Ohne verstärkten Apparat brachten die blossen Spiralen keine merkliche Empfindung hervor, während bei successiver Combination (siehe oben) in diesem Falle schon eine merkliche Empfindung stattgefunden hatte. Bei Anwendung von 10 Drähten auf einer Seite wurde noch Nichts empfunden, und als 60 Drähte auf einer Seite eingebracht wurden, so war die Wirkung nicht stärker als bei 60 Drähten mit trocknen Händen in der successiven Combination. Als 40 Drähte auf die eine Seite gebracht, deren Wirkung sehr schwach war, und nun 10 Drähte auf der andern Seite ihnen entgegen gestellt wurden, war die Wirkung ausserordentlich verstärkt, und viel stärker als wenn 60 Drähte auf der einen Seite waren. Als den 40 Drähten auf der einen Seite 20 auf der andern entgegenstanden, war die Erschütterung sehr heftig und ging über die Ellenbogen. Als auf der einen Seite 20 Drähte und auf der andern denselben eben so viel entgegenstanden, war die Erschütterung ebenfalls sehr heftig. Der geschlitzte Blechcylinder, den 20 Drähten auf der andern Seite entgegengestellt, brachte eine noch stärkere

Erschütterung hervor. Als 20 Drähte auf der einen Seite und 40 auf der andern Seite standen, war die Wirkung etwas stärker als wenn der offene Blechcylinder sich an der Stelle der 40 Drähte befand, sank aber auf Null herab als die 20 Drähte auf der andern Seite weggenommen wurden, eine Erscheinung, die sich nur dadurch erklären lässt, dass die Nerven durch den vorhergegangenen heftigen Reiz für den darauf folgenden viel schwächeren gleichsam unempfindlich geworden waren, während 40 Drähte für sich allein auf der einen Seite, vom Anfange der Versuche an, allerdings eine schon merkliche Empfindung verursacht hatten. In einer zweiten Reihe von Versuchen mit doppelter Kreuzung und nassen Händen, brachten 60 Drähte auf der einen Seite eine eben noch merkliche, stechende Empfindung in den Händen ohne eigentliche Erschütterung hervor, die aber sogleich merklich eintrat, als auf die andere Seite nur 5 Drähte gebracht wurden, und bei 10 Drähten schon sehr heftig war. Dieser Versuch beweist offenbar, dass von dem Strome, der durch die 60 Drähte von der einen Seite veranlasst wurde, noch lange nicht der sechste Theil durch den Körper gehen konnte, und dass zu gleicher Zeit der Strom, der von Drähten auf der andern Seite erregt ward, vollständig durch den Körper gehen musste, indem er einen ihm gleichen Theil des entgegengesetzten Stromes diesen Weg zu nehmen gleichsam antrieb, so dass beide, um mich so auszudrücken, in einen gemeinschaftlichen Strom zusammenflossen, die den einzigen, ihnen durch den Körper geöffneten Weg einschlugen. Jene stechende Empfindung von 60 Drähten auf der einen Seite verschwand gänzlich, als auf der andern Seite ein Zinkcylinder hineingebracht wurde; ein Messingcylinder liess noch eine kleine Empfindung zurück, dagegen veränderte der Bleicylinder Nichts in der Empfindung. Als in den Messingcylinder 10 Drähte hineingebracht wurden, war noch keine merkliche Verstärkung, und selbst bei 30 Drähten noch keine Erschütterung. Bei 60 Drähten

auf der rechten Seite, die kaum eine Empfindung hervorbrachten, brachte nun der offene Blechcylinder, auf die andere Seite gestellt, eine fast unerträgliche Erschütterung, die weit über den Unterarm hinausging, mit krampfhafter Zusammenziehung der Hand, aus welcher der Strom nach der Art der Verbindung hinausgehen musste, hervor. Auf ähnliche Weise, doch nicht so stark, wirkte der geschlossene Cylinder. Wurden die 60 Drähte auf die linke Seite und der offene Blechcylinder auf die rechte Seite gebracht, so erfolgten abermals die heftigsten, vielleicht noch heftigere Erschütterungen als in dem vorhergehenden Falle, und die Muskelzusammenziehung, die zuvor in der linken Hand war, trat nun in der rechten Hand und in dem rechten Arme ein. Der geschlossene Eisenblechcylinder wirkte ähnlich, doch nicht ganz so stark. 40 Drähte wirkten wie der offene Blechcylinder. Bei 60 Drähten auf der linken Seite, die dem offenen Blechcylinder auf der rechten Seite entgegenstanden, wurde die Erschütterung, als 10 Drähte in denselben hineingebracht wurden, verstärkt, dagegen brachten solche 10 Drähte, in den geschlossenen Blechcylinder hineingethan, keine solche Verstärkung hervor.

C. Versuche mit einfacher Kreuzung, wo das obere Ende der Spirale linker Hand mit dem untern Ende der Spirale rechter Hand verbunden wurde, und die Ströme demnach in entgegengesetzter Richtung von den Handhaben aus durch den Körper sich bewegen mussten, indem der (+) Strom der rechten Spirale von dem oberen Ende aus durch die eine Handhabe, und der (-) Strom von dem unteren Ende der linken Spirale in seine entsprechende Handhabe überging.

Bei dieser Art der Kreuzung fand, wenn es von der einen Seite zu einem Uebergewichte des Stromes kam, die successive Combination Statt, die unter den gegebenen Umständen, wo der Leitungswiderstand des Körpers so

ausserordentlich überwiegend war, stets einen stärkern Erfolg giebt als die parallele Schliessung.

Mit trockenen Händen war für das Gefühl gar keine Wirkung vorhanden, die erst bei 25 Drähten auf der einen Seite, jedoch nur sehr schwach und nur unter der Bedingung begann, dass beide Handhaben in einer Hand gehalten wurden, während, wenn die Handhaben in die beiden Hände vertheilt wurden, so dass der ganze Körper den Strom zu leiten hatte, auch bei 40 Drähten noch kaum eine merkliche Wirkung verspürt wurde; gerade so wirkte der geschlitzte Cylinder, während der geschlossene Blechcylinder wie 25 Drähte wirkte; der massive Eisencylinder auf der einen Seite brachte gar keine Wirkung hervor.

Bei nassen Händen fing die Wirkung schon bei 10 Drähten auf der einen Seite an, und etwas stärker wirkte der massive Cylinder, doch nicht so stark wie 15 Drähte.

Bei Entgegenwirkung von Drähten auf der einen Seite gegen Drähte auf der andern war es auffallend, dass schon eine kleine Anzahl die Wirkung bedeutend schwächte; so wurde die Wirkung von 60 Drähten auf der einen Seite, die sehr stark war, durch 5 Drähte auf der andern Seite bedeutend schwächer, dagegen durch den Zinkcylinder statt jener 5 Drähte merklich verstärkt; bei 15 Drähten, den 60 entgegen, war die Wirkung Null; ein massiver Kupfercylinder und ein geschlossener Messingcylinder wirkten wie Zink, doch etwas schwächer, ein Bleicylinder war fast ohne Einfluss.

Ein geschlitzter Blechcylinder auf der einen Seite, der eine ziemlich starke Empfindung hervorbrachte, wurde von 20 Drähten auf der andern Seite im Gleichgewicht gehalten, d. h. es fand keine Spur von Empfindung Statt. Hiebei war es merkwürdig, dass, als die Zahl der entgegenstehenden Drähte auf 70 vermehrt wurde, doch immer noch keine merkliche Wirkung eintrat; auch wenn dem geschlitzten

Cylinder der geschlossene oder der massive Eisencylinder entgegenstand, fand keine Wirkung Statt.

Beim geschlossenen Eisenblechcylinder war eine ziemlich fühlbare Wirkung, standen 5 Drähte entgegen, so war die Wirkung wie bei 10 gegen den offenen, standen 10 entgegen, wie bei 15 gegen den offenen, bei 15 entgegenschendenden Drähten hörte die Wirkung gänzlich auf; bei Vermehrung bis zu 60 Drähten trat wieder eine merkliche Wirkung ein, und bei 65 war sie eben so stark als da im Anfange 5 entgegenstanden.

Der massive Eisencylinder auf der einen Seite hatte eine nur schwache Wirkung, die durch 3 Drähte auf der entgegengesetzten Seite schon ganz aufgehoben wurde, bei Vermehrung bis zu 30 Drähten wieder anfang, und bei 35 schon merklich war. Der Zinkcylinder auf der einen Seite, dem massiven Eisencylinder auf der andern Seite entgegen, verstärkte die Wirkung des letzteren; 5, 10, ja 20 Drähte, in den geschlossenen Zinkcylinder hineingebracht, änderten in der angegebenen Wirkung desselben Nichts, wurden dagegen 5 einzelne Drähte um den Zinkcylinder herumgestellt, so war alle Wirkung des massiven Eisencylinders aufgehoben. Stand ein der Länge nach aufgeschlitzter Zinkcylinder dem massiven Eisencylinder entgegen, so war die Wirkung zwar eben so verstärkt wie durch den geschlossenen, dagegen wurde sie ganz aufgehoben als nur 5 Eisendrähle hineingestellt wurden.

D. Alle bisher beschriebenen Versuche wurden mit schnell aufeinander folgenden Bewegungen des Hammers angestellt, wo also eine Menge von inducirten alternirenden Strömen sich in einem kurzen Zeitraum zusammendrängten; wurde dagegen der Körper einem einzelnen Strome unterworfen, indem ein Gehülfe den Hammer auf die Platte niederdrückte und dann wieder aufhob, so zeigte sich ein sehr auffallender Unterschied zwischen der Wirkung der

Schliessung und Trennung des Hammers, indem erstere gar keine merkliche Empfindung, letztere jedesmal, wenn die Umstände sonst für die Erregung von Empfindung günstig waren, eine sehr starke Erschütterung hervorbrachte.

II.

Electrometrische Versuche.

Diese Versuche wurden vorzüglich angestellt, um *Dove's* schönes Resultat zu prüfen, dass ein Gleichgewicht in Beziehung auf physiologische Wirkungen nicht auch ein Gleichgewicht in galvanometrischer Wirkung, d. h. in Beziehung auf die Ablenkung der Magnetonadel, bedinge.

Bei diesen Versuchen gab die schnelle Aufeinanderfolge von Schliessungen und Trennungen des Hammers durchaus kein entscheidendes Resultat, und es schien demnach, dass wegen der Schnelligkeit der Aufeinanderfolge die durch die Schliessung bewirkte Abweichung nach der einen Seite durch die nach der entgegengesetzten in Folge der Trennungen, und so umgekehrt, immerfort aufgehoben wurden. Es wurde demnach immer nur die Wirkung einer einzelnen Schliessung und Trennung und der durch absichtlich vorgenommene Bewegung des Hammers vermittelten Aufeinanderfolge nur einiger Schliessungen und Trennungen auf die Magnetonadel geprüft. Letzteres war nothwendig, weil die Wirkung von einer Schliessung und Trennung, trotz der grossen Empfindlichkeit des Multiplicators von 200 Umwickelungen und einer beinahe vollkommen astatischen Nadel, zu gering war, um auffallende Unterschiede zu zeigen, und diese Unterschiede nur durch Summirung deutlich hervortraten, wenn nämlich durch richtige Coindicenz der Schliessungen und Trennungen mit den Bewegungen der Nadel, nach dem Gesetze der Trägheit, die Ausweichung derselben immer mehr vergrössert wurde.

A. Bei gewöhnlicher Verbindung der Spiralen, wenn sie durch successive Combination in gleichem Sinne wirkten. Die Spiralen gaben für sich allein bei Schliessung eine östliche Abweichung von 2° , bei Trennung eine westliche, eben so starke. Mit 70 Drähten auf der einen oder andern Seite, die gleichartige Abweichung, aber 5° (bei einmaliger Schliessung und Trennung). Als die Spiralen einzeln geprüft wurden, zeigte die Spirale rechts ohne Drähte eine Abweichung von höchstens 1° , bei Schliessung nach Osten, bei Trennung nach Westen; mit 70 Drähten die gleiche Abweichung, aber um 3 bis 4° .

Die linke Spirale zeigte ganz dieselben Resultate wie die rechte, wobei natürlich die Verbindung der Enden derselben mit dem Multiplicator so veranstaltet wurde, dass der Strom dieselbe Richtung durch den Multiplicator hatte wie beim Zusammenwirken der beiden Spiralen.

B. Bei der doppelten Kreuzung.

Bei fünfmaliger Aufeinanderfolge der Schliessungen und Trennungen (siehe oben) betrug die Ablenkung der blossen Spiralen 25° (die entgegengesetzten Ablenkungen wie in der Folge immer zusammenaddirt), diese wurden nicht verstärkt, als in den einen oder andern Cylinder 40 Drähte hineingebracht wurden; ebenso verhielt sich der massive Eisencylinder.

Bei 40 Drähten auf der einen Seite und 10 Drähten auf der andern zeigte sich eine kaum merkliche Verstärkung. Als 20 Drähte entgegenstanden, war die Abweichung bis auf 45° gestiegen. Der massive Eisencylinder rechts, gegen die 40 Drähte links, bewirkte eine noch weitere Verstärkung bis zu 60° ; der offene Eisenblechcylinder, statt des massiven, bis zu 65° ; wogegen der geschlossene, statt des massiven, nur eine Ablenkung von 50° bewirkte. Der Zinkcylinder auf der linken Seite, gegen die 40 Drähte auf der rechten, verminderte die Ablenkung auf 20° , dagegen

der Messingcylinder statt des Zinkcylinders auf 21° , Blei statt Zink auf 23° .

C. Mit einfacher Kreuzung. Ohne Drähte sehr geringe Ablenkung, bei Schliessung nach Osten, die durch fünfmalige Aufeinanderfolge auf 12° gesteigert wurde, woraus zu folgen scheint, dass zwischen den Spiralen selbst kein absolutes Gleichgewicht stattfand. Bei dem massiven Eisencylinder auf der rechten Seite war eine Ablenkung von 20 bis 25° , bei Schliessung nach Osten.

Wurde der massive Eisencylinder auf die linke Seite gebracht, so betrug die Ablenkung nach fünfmaliger Aufeinanderfolge nur 3° , und es blieb in diesen Versuchen bei der geringen anfänglichen Ablenkung zweifelhaft, ob dieselbe nach Osten oder nach Westen erfolgte, auf jeden Fall muss zur Erklärung dieses Resultates ein merkliches Uebergewicht der rechten Spirale über die linke angenommen werden. Bei 15 Drähten auf der rechten Seite betrug die Ablenkung bei fünfmaliger Aufeinanderfolge 20° , bei Schliessung nach Osten; bei 30 Drähten 23° ; bei 55 Drähten 28° ; bei 70 Drähten 30° .

Bei 70 Drähten rechts, massive Cylinder links, war die Abweichung nur 12° .

Bei 30 Drähten rechts, massive Eisencylinder links, nach fünfmaliger Aufeinanderfolge 10 bis 11° , bei Schliessung nach Osten.

Bei 20 Drähten unter denselben Umständen 5° ; bei 15 Drähten unter denselben Umständen 3° ; bei 10 Drähten kaum eine Spur von Ablenkung.

15 Drähte auf der linken Seite bewirkten nur eine unmerkliche Abweichung bei der Schliessung nach Westen; bei 25 Drähten nach fünfmaliger Schliessung 2° ; bei 40 Drähten 3° ; bei 70 Drähten 5° ; beim geschlitzten Cylinder auf der linken Seite 2° , Ablenkung nach Westen im Augen-

blicke der Schliessung, dagegen auf der rechten Seite unter denselben Umständen Ablenkung 20° , östlich bei Schliessung.

III.

Versuche über Wasserzersetzung.

Zum Behuf der Prüfung der chemischen Wirkung der inducirten Ströme wurden die Enden der Spiralen mit kurzen Platindrähten in Verbindung gebracht, welche in zwei gleiche oben geschlossene Glascylinder hineinreichten, die sich selbst in einem Porcellangefäss befanden, durch dessen Boden jene Platindrähte wasserdicht gingen. Die dem Versuche unterworfenen Flüssigkeit war eine mit dem 10fachen Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure. Die Spiralen wurden zu einem Ganzen durch successive Combination verbunden. Die Gasentbindung in den Röhren erfolgte nicht sehr reichlich und hörte gewöhnlich schon nach einer viertel Stunde auf, wo sich dann die in die Flüssigkeit hineinreichenden Enden der Platindrähte geschwärzt zeigten. Wurden die Platindrähte sorgfältig gereinigt und wieder metallisch glänzend hergestellt, so gaben sie neue Gasentwicklung. Bei der angewandten Combination mussten, vermöge der alternirten Ströme, die beiden Gase in jeder Röhre sich befinden, es zeigte sich aber bei längerer Fortsetzung des Versuchs aus dem Uebergewicht der Gasmenge in der einen Röhre über diejenige in der andern, dass der Trennungsstrom, stärker gewirkt hatte als der Schliessungsstrom. Hierbei bot sich jedoch das merkwürdige Phänomen dar, dass, nachdem eine Zeitlang die Entbindung auf beiden Seiten, jedoch mit dem angewandten Uebergewichte für den Trennungsstrom gedauert hatte, dieses Uebergewicht wie plötzlich durch einen Sprung auf diejenige Röhre sich versetzte, in welcher sich die geringere Gasmenge befand, und in der andern Röhre auffallend geringer wurde, wenn mit dem Finger so auf den Vordertheil des Hammers gedrückt wurde, dass die Trennung desselben von der mit Quecksilber amalgamirten

Kupferplatte fast nur unmerklich in einem höchst kleinen Zwischenraume stattfand und immer wieder augenblicklich in Schliessung übergehen musste, wobei begreiflich die Bewegungen des Hammers in ausserordentlicher Schnelligkeit auf einander folgten. Jede einzelne Spirale für sich geprüft, gab gleichfalls auf gleiche Weise Gasentbindung, nur in geringerer Menge.

In Rücksicht auf die Anwendung der Gabel ist nur zu bemerken, dass sie den Experimentator in den Stand setzt, die alternirenden Ströme in einseitige zu verwandeln, insofern im Augenblicke der Schliessung die so kurze und vollkommene metallische Schliessung der Spiralen durch die Gabel für die Nebenschliessung durch die Handhaben und den menschlichen Körper oder einen Zersetzungsapparat einen nur verschwindenden Rest von Electricität übrig lässt, wovon wenigstens für medicinische Anwendung sich deren nicht zu übersehender Nutzen herausstellt, dass man die dann bloss im Augenblicke der Trennung wirkenden Ströme stets nur in einer und derselben Richtung durch die Nerven gehend hat.

Uebersieht man die bisher erzählten Versuche, so führen sie im Wesentlichen zu denselben Resultaten, die *Dove* durch seine in einem viel grösseren Umfange angestellten Versuche mit Sicherheit festgesetzt hat: sie beweisen nämlich erstlich, dass das Gleichgewicht für die eine Classe von Wirkungen nicht auch dasselbe für eine andere Classe von Wirkungen bedingt, und dass namentlich dieser Unterschied sich auf die physiologischen Wirkungen und die durch die inducirten Ströme hervorgebrachten Ablenkungen der Magnetnadel bezieht; sie beweisen zweitens, dass die Wirkungen von gewöhnlichen electrischen Strömen, wie sie in unmagnetischen Metallen durch galvanische Ströme inducirt werden, ganz verschieden sind von den Wirkungen der von *Ampère* angenommenen electrischen Ströme, auf denen der Magnetismus der im engeren Sinne magnetischen Metalle

beruhen soll, oder, um uns an die blosse Thatsache zu halten, von den Wirkungen des entstehenden und verschwindenden Magnetismus. Erstere Ströme schwächten offenbar (etwa durch eine Retardation) die durch die galvanischen Ströme im Augenblicke ihres Entstehens und Verschwindens in den Inductionsspiralen erzeugten Ströme; letztere dagegen verstärkten sie in einem auffallenden Grade. Der grosse Unterschied, der aber in dieser Hinsicht für die physiologischen Wirkungen zwischen massiven Eisencylindern und Drähten von gleicher Masse, so wie zwischen aufgeschlitzten und geschlossenen Eisenblechcylindern stattfand, erklärt sich vielleicht nach *Dove* daraus, dass sich in der Oberfläche der massiven Cylinder und der geschlossenen Eisenblechcylinder gewöhnliche (retardirende) electricische Ströme, wie in den unmagnetischen Metallen, sich entwickeln konnten. Auffallend muss es bleiben, dass der Zink in einem höheren Grade die inducirten Ströme schwächte als das Kupfer und Messing, ungeachtet es diesen beiden an Leitungsfähigkeit für Electricität nachsteht. Da jedoch diese Versuche nicht auf eine genaue messende Weise angestellt wurden, so dürfen wir vor der Hand kein zu grosses Gewicht darauf legen. Für das Blei stimmen unsere Resultate ganz mit *Dove* überein.

Inhaltsverzeichniss.

	Seite
§ 1. Letzter polemischer Aufsatz <i>Faraday's</i> gegen die <i>Volta'sche</i> Contacttheorie., Grundzüge seiner chemischen Theorie..	1
§ 2. Doppelter Mangel in <i>Faraday's</i> Darstellung, Vernachlässigung erstlich der Spannungsreihe der starren Erreger, zweitens der kräftigen Electricitätserregung durch Berührung starrer Erreger mit Electrolyten ohne begleitende chemische Action. Einige Worte über die verschiedenen Spannungsreihen der starren unter einander, und der starren mit den flüssigen	3
§ 3. Dreierlei Arten von galvanischen Ketten, welche nach <i>Faraday</i> unwirksam sein sollen, weil in ihnen keine chemische Thätigkeit stattfindet, während sie doch nach der Contacttheorie einen starken Strom hätten geben müssen. Berichtigung und Widerlegung der Angaben <i>Faraday's</i> ..	9
§ 4. Ketten aus zwei Metallen und einer Schwefelleberauflösung, durch ihr Verhalten als entscheidende Beweise für die chemische Theorie von <i>Faraday</i> aufgeführt. Zwei Umstände, die auf den Erfolg wesentlich einfließen, von <i>Faraday</i> hierbei übersehen	16
§ 5. Nähere Prüfung des Erfolgs der Ketten aus Wismuth, Kupfer, Silber mit andern Metallen in Schwefelleberauflösung, und Rechtfertigung der Contacttheorie durch dieselben	18
§ 6. Widerlegung eines von dem Verhalten einer Kette aus Platin und Blei in der Schwefelleberauflösung von <i>Faraday</i> hergenommenen Beweises gegen die Contacttheorie.....	21
§ 7. Besondere Erscheinungen, welche eine Kette aus Kupfer und Silber in der Schwefelleberauflösung zeigt. Unrichtige Behauptung <i>Faraday's</i> in Beziehung auf die abwechselnd umgekehrte Richtung des Stroms in dieser Kette...	24

§ 8.	Einige eigene Versuche über das Verhalten von Ketten aus zwei Metallen in der Schwefelleberauflösung, welche sich mehr zu Gunsten der Contacttheorie, als der chemischen Theorie deuten lassen	27
§ 9.	Beleuchtung der Versuche <i>Faraday's</i> über die Wirkung der verschiedenen Temperatur einer und derselben Flüssigkeit an den zwei Berührungsstellen mit dem Metall. Rüge einer irrigen Behauptung von <i>Faraday</i>	28
§ 10.	Beleuchtung der Versuche mit Ketten bei Anwendung eines und desselben Electrolyten, aber von verschiedenen Graden der Verdünnung an den Berührungsstellen mit den starren Erregern. Widersprüche mit der chemischen Theorie.....	32
§ 11.	Beleuchtung fernerer Einwürfe <i>Faraday's</i> gegen die Contacttheorie. Es streitet nicht gegen dieselbe, dass die Erreger der ersten Classe, mit jedem einzelnen Electrolyten zur Kette geschlossen, für jeden gleichsam eine besondere Spannungsreihe bilden.....	45
§ 12.	Die sogenannte <i>Becquerel'sche</i> Kette. Irrthümliche Missdeutung ihrer Erscheinungen nach der chemischen Theorie, und siegreicher Beweis aus derselben für die Contacttheorie	46
§ 13.	Das Argument, welches <i>Faraday</i> von dem Verhalten der Hyperoxyde in der galvanischen Kette gegen die Contacttheorie geltend macht, zu Gunsten derselben widerlegt, und dieses Verhalten als ein Einwurf gegen die chemische Theorie nachgewiesen.....	52
§ 14.	Ketten ohne primäre chemische Wirkung vor ihrer Schliessung, durch deren Schliessung ein kräftiger electrischer Strom eingeleitet wird, im Widerspruch mit der chemischen Theorie <i>Faraday's</i>	54
§ 15.	Mangel an Uebereinstimmung unter den Physikern in der Auffassung der chemischen Theorie, als Argument gegen dieselbe zu betrachten. Darstellung der Auffassungsweise <i>Schönbein's</i>	57
§ 16.	Nähere Beleuchtung der <i>Schönbein'schen</i> Ansicht. Widerspruch mit anerkannten Gesetzen und Unzulänglichkeit zur Erklärung von mehreren Erscheinungen in einzelnen Ketten und in der <i>Volta'schen</i> Säule.....	66
§ 17.	Chemische Theorie der galvanischen Kette nach <i>Leop. Gmelin</i>	72
§ 18.	<i>Gmelin's</i> Theorie der Ladung der <i>Volta'schen</i> Säule. Critik derselben.....	79
§ 19.	Einwürfe gegen einige Behauptungen <i>Gmelin's</i> in der Erklärung der galvanisch-chemischen Zersetzung.....	91
§ 20.	Einwurf gegen <i>Gmelin's</i> Theorie aus der Ueberführung der Stoffe von einem Polárdraht zum andern hergenommen	95

	Seite
§ 21. Einwurf gegen <i>Gmelin's</i> Theorie, aus den allgemeinen Gesetzen der Electricitätserregung hergenommen	100
§ 22. Indirecter Beweis gegen die Contacttheorie. Einwurf <i>Faraday's</i> und <i>Leopold Gmelin's</i> gegen dieselbe, aus der gänzlichen Unhaltbarkeit des Begriffs der electromotorischen Kraft hergenommen	102
§ 23. Nähere Bestimmung des Wesens einer wahren physischen Kraft an der Schwere. Beleuchtung einer falschen Ansicht der Schwerkraft und der Ursache des freien Falls der Körper	104
§ 24. Betrachtung anderer wahren Kräfte, Magnetismus, Elasticität, leuchtende Kraft der Sonne und der Fixsterne. Problematische Kräfte, katalytische Kraft, Gährungskraft	115
§ 25. Rechtfertigung des aufgestellten Begriffs einer ächten physischen Kraft in seiner Anwendung auf die electromotorische Kraft	119

Anhang.

Beschreibung einer electro-magnetischen Inductions-Vorrichtung, vorzüglich zu physiologischen Zwecken und einiger damit angestellter Versuche von <i>J. W. Cramer</i> . Nebst einer Abbildung	121
Nachschrift von <i>C. H. Pfaff</i>	131

Druckverbesserungen.

Seite 23, Zeile 8, 9, 10, müssen die Zahlen des Bleis mit dem Schwefelkalium 6 in 3, und 12 des Platins mit dem Schwefelkalium verbessert werden, wo sich dann die Gleichung $18 + 6 - 13 = 12$ in der Gleichung $18 + 3 - 6 = 15$ verwandelt.

Seite 30, Zeile 4 von oben, lies statt sprechen, widersprechen.



In der Universitäts-Buchhandlung zu Kiel ist erschienen:

Lesebuch für Hebammen,

enthaltend Geschichten von schweren Geburten und belehrende Gespräche darüber, nebst einem Schwangerschaftskalender. Von Professor Dr. G. R. W. Wiedemann. 2te vermehrte Auflage. gr. 8.
1 Thlr. 12 gGr.

Russisches Dampfbad

und allgemeine Vorschriften, sich desselben zweckmässig zu bedienen, mit Erwähnung der Uebel, gegen welche sich dasselbe heilend bewiesen. Von Dr. E. Tönsen. (in Comm.) 8 gGr.

Das Seebaden,

oder: das Meerwasser und seine Heilkräfte. Von Dr. Eckhoff, District- und Bade-Arzt auf Föhr. (in Comm.) 1 $\frac{1}{2}$ 12 $\frac{1}{2}$

Taxe der Apothekerwaaren für die Herzogthümer Schleswig und Holstein. Mit 2 Steintafeln. (in Comm.) 1 $\frac{1}{2}$ 8 $\frac{1}{2}$

Unterricht für Hebammen.

Von Prof. Dr. G. A. Michaelis. (in Comm.) 1 $\frac{1}{2}$ 14 $\frac{1}{2}$

Bemerkungen über das Baden,

mit besonderer Beziehung auf die Eckernförder Seebade-Anstalt bei Borchby. Von H. F. Borghoff. (in Comm.) 1 $\frac{1}{2}$

Morbus Dithmarsicus.

Auctore Dr. C. M. Francke. (in Comm.) 12 $\frac{1}{2}$

Achias dipterorum genus, a Fabricio conditum; illustratum novisque speciebus auctum et conventui physicorum germanorum oblatum. Auctore Prof. Dr. C. R. G. Wiedemann. Cum tabb. lith. II. (in Comm.) 12 gGr.

De alto arteriae ulnaris ortu. Dissertatio medica. Auctore Dr. C. A. E. Göttig. Adjecta est tabula lithographica. (in Comm.) 6 gGr.

De rege Rattorum et Felium. Dissertatio medica. Auctore Dr. W. Ivens. Cum tabula lithographica. (in Comm.) 6 gGr.

De Absentia Furculae in Psittaco Pullario et de regione animalium vertebratorum humerali praecipue ayium. Dissertatio medica. Auctore Dr. H. Kuhlmann. Cum tabula lithographica. (in Comm.) 6 gGr.